

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11310416
PUBLICATION DATE : 09-11-99

APPLICATION DATE : 27-04-98
APPLICATION NUMBER : 10116703

APPLICANT : CARNEGIE MELLON UNIV;

INVENTOR : CHUN-CHI CHAN;

INT.CL. : C01G 53/00 C04B 35/495 H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : CATHODIC SUBSTANCE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lithium ion secondary battery cathodic substance having a cycling stability, high charging electric voltage resistance and high energy density of a secondary battery having a lithium cathode substance.

SOLUTION: A proper amount of a selected divalent cation is added to a lithiated transition metal oxide having a rhombohedral R-3m crystal structure to allow all or a part of the divalent cation to occupy crystal lattices in the crystal structure of a transition metal atom layer. The lithiated transition metal oxide can be used as the cathodic substance of a lithium ion secondary battery. The substance includes an $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1+y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+X)}$ and $\text{Li}_1\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$ without limited to the compounds. Therein, the transition metal is selected from titanium, vanadium, chromium, manganese, cobalt and aluminum. N is the element of the group II in the periodic table, and is selected from magnesium, calcium, strontium, barium and zinc.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-310416

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.CI.

C01G 53/00
C04B 35/495
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-116703

(71)Applicant : CARNEGIE MELLON UNIV

(22)Date of filing : 27.04.1998

(72)Inventor : PRASHANT KUMUTA
MANDEAM A SLIRAM
CHUN-CHI CHAN

(54) CATHODIC SUBSTANCE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lithium ion secondary battery cathodic substance having a cycling stability, high charging electric voltage resistance and high energy density of a secondary battery having a lithium cathode substance.

SOLUTION: A proper amount of a selected divalent cation is added to a lithiated transition metal oxide having a rhombohedral R-3m crystal structure to allow all or a part of the divalent cation to occupy crystal lattices in the crystal structure of a transition metal atom layer. The lithiated transition metal oxide can be used as the cathodic substance of a lithium ion secondary battery. The substance includes an $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1+y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ and $\text{Li}_{1-\text{y}}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_\text{p}$ without limited to the compounds. Therein, the transition metal is selected from titanium, vanadium, chromium, manganese, cobalt and aluminum. N is the element of the group II in the periodic table, and is selected from magnesium, calcium, strontium, barium and zinc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The crystalline substance characterized by including the divalent cation which is in the atomic layer of a crystalline substance (crystalline material) further, and which occupies the crystal lattice which said transition-metals atom should mainly occupy including a lithium, oxygen, and at least one transition metals (crystalline material).

[Claim 2] Said crystalline substance is a crystalline substance according to claim 1 characterized by mainly having R-3m crystal structure of a single gestalt when said divalent cation does not exist.

[Claim 3] Said some of lithiums are the crystalline substances according to claim 2 characterized by being irreversibly removable from said crystal structure.

[Claim 4] Said divalent cation in said transition-metals layer is a crystalline substance according to claim 3 characterized by promoting the oxidation state of the transition-metals ion in the matter.

[Claim 5] The ratio in which said divalent cation exists is a crystalline substance according to claim 3 characterized by being 1 - 25% based on the total of the atom in the crystal layer of the matter mainly occupied with a transition-metals atom.

[Claim 6] Said ratio is a crystalline substance according to claim 5 characterized by being 3 - 15% of atomic ratio.

[Claim 7] Said divalent cation is a crystalline substance according to claim 3 characterized by being the ion of the element of one or one or more periodic table II groups.

[Claim 8] Said periodic table II group's element is a crystalline substance according to claim 7 characterized by being an alkaline-earth-metal element and zinc.

[Claim 9] Said alkaline earth metal element is a crystalline substance according to claim 8 characterized by being magnesium, calcium, strontium, and barium.

[Claim 10] Said transition metals are crystalline substances according to claim 3 characterized by choosing one or one or more from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum.

[Claim 11] Presentation Li_{1+x} nickel $1-y$ My Nz Op It has, M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum during this presentation, and; N is chosen from magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc.;

$0 \leq x \leq z$;

$2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$;

the time of $0 \leq y \leq 0.25$; M being aluminum, when M is cobalt or manganese and $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron -- $y \leq 0.4$; -- the crystalline substance according to claim 1 characterized by being $0 \leq z \leq 0.1$; when N is magnesium or calcium again and $0 \leq z \leq 0.25$; N is strontium, zinc, or barium.

[Claim 12] It has presentation Li_{1+x} nickel $1-y$ My Nx O $2(1+x)$. M during this presentation It is chosen out of titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum.; N When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and; M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, the time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum -- $y \leq 0.4$; -- the crystalline substance according to claim 11 characterized by being $0 \leq x \leq 0.1$; when N is magnesium or calcium again and $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc.

[Claim 13] Presentation Li_{1+x} nickel $1-y$ My Nx Op It has and M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum during this presentation.; N When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and; M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, the time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum -- $y \leq 0.4$; when N is magnesium or calcium again The crystalline substance according to claim 12 characterized by being $0 \leq x \leq 0.1$ and $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$; when $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc.

[Claim 14] The negative electrode of the electrochemistry cel characterized by being a negative electrode containing the

matter according to claim 1.

[Claim 15] The negative electrode according to claim 14 characterized by including the matter according to claim 11.

[Claim 16] The negative electrode according to claim 15 characterized by including the matter according to claim 12.

[Claim 17] The negative electrode according to claim 15 characterized by including the matter according to claim 13.

[Claim 18] The lithium ion secondary cel characterized by including the negative electrode which has a configuration according to claim 14, said negative electrode and the dissolving positive electrode, and said positive electrode and the dissolving electrolytic solution.

[Claim 19] The lithium ion secondary cel according to claim 18 characterized by including said negative electrode which has a configuration according to claim 15.

[Claim 20] The lithium ion secondary cel according to claim 18 characterized by including said negative electrode which has a configuration according to claim 16.

[Claim 21] The lithium ion secondary cel according to claim 18 characterized by including said negative electrode which has a configuration according to claim 17.

[Claim 22] the manufacture process -- setting -- a. -- the matter which contains the lithium of a certain amount at least -- The procedure which is made to combine the matter containing the transition metals of a certain amount, and the matter containing the atom of at least one periodic table II group element of a certain amount, and generates a uniform solid-state by this, b. The quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide which heat-treats and has said uniform solid-state, and contains the atom of at least one aforementioned periodic-table II group element is generated. In said atom of at least one aforementioned periodic table II group element, the transition-metals atom in the crystal layer of said active substance the crystal lattice mainly occupied in said active substance The method of ******, The manufacture process of the lithium transition-metals oxide crystalline substance characterized by including the procedure of selecting the aforementioned amount.

[Claim 23] the procedure of the aforementioned procedure to combine dissolving and having the amount of a. above in at least one solvent, and offering a uniform solution, and b. -- it is continued -- a process including the procedure of drying said uniform solution and offering said uniform solid-state by churning while removing said solvent from said uniform solution according to claim 22.

[Claim 24] The aforementioned procedure to combine is a process according to claim 22 characterized by to include the procedure dissolve and have the amount of a. above in at least one solvent, and offer a uniform solution, and the procedure carry out the spray of said uniform solution indoors through b. spraying nozzle, hold said indoor temperature more than the drying temperature of said solvent, make said solvent evaporate, and offer said uniform powder-like solid-state.

[Claim 25] The matter containing said lithium is matter containing a lithium hydroxide (lithium hydroxide) during the aforementioned procedure to combine. Said procedure to combine a. The procedure which generates the solution which dissolves the matter containing the lithium hydroxide of the aforementioned amount, and the transition metals of the aforementioned amount in one organic solvent, and contains a lithium, b. The procedure of preparing the water solution of the matter containing said periodic table II group element, c. Process according to claim 22 characterized by including the procedure which mixes both said water solution and the solution containing said lithium, the procedure of leaving said mixture and offering gel until d. gelation takes place, and the procedure of drying the e. aforementioned gel and obtaining said uniform solid-state.

[Claim 26] Said quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide containing the atom of said at least one periodic-table II group element is a process according to claim 22 characterized by having a presentation according to claim 11.

[Claim 27] Said quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide containing the atom of said at least one periodic-table II group element is a process according to claim 26 characterized by having a presentation according to claim 12.

[Claim 28] Said quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide containing the atom of said at least one periodic-table II group element is a process according to claim 26 characterized by having a presentation according to claim 13.

[Claim 29] The manufacture process of the lithium ion secondary cel characterized by constituting a cel from a negative electrode which has a presentation according to claim 14, said negative electrode, the dissolving positive electrode and said negative electrode, and the dissolving electrolytic solution in the manufacture process.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to amelioration of the negative-electrode matter of a cell. It has especially R-3m crystal structure (rhombohedral R-3m crystal structure) of rhombohedron, and is related with the lithium transition-metals oxide negative-electrode matter doped by addition of the cation belonging to at least one sort of periodic-table II groups. The negative-electrode matter by this invention shows phasing of a high capacity, and the endurance over an electrical potential difference and the controlled amount of specific volume in discharge and the charge cycle of a round.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it corresponds to the need which increases to constant [of a portable computer, and a cellular type telephone or a portable electronic instrument] these days, the need of the improved cell in which a recharge is possible is in a way of an increment. The cell in which a recharge is possible is called a rechargeable battery, and permits migration of ion between a negative electrode and a positive electrode again, including the liquefied electrolyte which intervenes between a negative electrode, a positive electrode, and a negative electrode and a positive electrode fundamentally, or other matter. It is a high capacity, good cycle nature, and the high endurance over an electrical potential difference that are required of the cell in which a recharge is possible as engine performance.

[0003] The capacity of the cell which can be charged is measured in the unit of mAh/g, and it is the charge which can generate the matter of a unit weight. The cycle nature of the cell in which a recharge is possible is known as a "cycle action" or a "cycle life" again, and is reduction of cell capacity, or measurement to the rate of phasing in the discharge 1 recharge cycle course of a round. Recycle nature may be represented in the specified discharge 1 recharge cycle course as an average percentage of the capacity which decreased. High cycle nature is the direct judgment to the good use life of a cell, and when the last cost by the side of production and consumption of a cell is high, it serves as an important property especially. The electrical-potential-difference endurance of the cell in which a recharge is possible is represented as the highest limit of an electrical potential difference that a cell can be charged without being typically measured in the unit of a bolt and damaging the perfection of negative-electrode matter structure. So, the cell which has comparatively high electrical-potential-difference endurance demonstrates the phasing nature of a good capacity similarly, also when it charges to a high electrical potential difference, and when a low electrical potential difference charges. The reason and the higher electrical-potential-difference endurance which can produce capacity and energy density with the expensive cell charged to the high electrical potential difference are desirable as a cell. The energy density of a cell is the energy (net) of the net of a cell which the unit weight of the activity negative-electrode matter may emit in a discharge process. Net energy is expressed as the electrical potential difference per unit weight of the matter, and a product of a charge, is calculated by formula; $E=(1/M) \int \rho V(q) dq$, and when N is strontium, zinc, or barium, it is set to $0 < z < 0.1$. It is the electrical potential difference as which the weight of the active substance of a negative electrode was expressed for M, and the charge of the net after discharge and V (q) were expressed in the upper formula for Q as a function of q. It is more desirable to have the reason which emits the higher energy in the application range set constant [the cell of the fixed weight containing high energy density], and high energy density.

[0004] As a request of a up to [the commerce in the commercial scene of the cell in which a recharge is possible which improves gradually], the improvement on a past property is mentioned and it serves as an advantage on parenchyma in which a current cell is excelled. So, the improvement to the negative-electrode matter of the cell in which a recharge is possible is continued by ****.

[0005] The crystalline substance of a lithium radical is included in the cell belonging to the group (family) of the cell in which a recharge is possible in which a lithium ion recharge is possible as a negative electrode. The crystal lattice of the

negative-electrode matter provides a lithium ion with the skeleton on structure (frame work). A lithium ion can be inserted into the skeleton of the crystal of a negative electrode (insertion), or it can be desorbed from it. So, the negative-electrode matter is seen as "activity" matter in the cell in which a lithium ion recharge is possible. During charge, it is moved from the negative-electrode matter, and a lithium ion is deposited or intercalated in a positive electrode (based on the gestalt of a positive electrode). (intercarate) During discharge, a lithium ion is returned and intercalated in the negative-electrode matter, and makes easy flow of the electrical and electric equipment between cell terminals. Among the cycle of charge and discharge, in order that the negative electrode containing an active substance may hold the reversibility of a reaction, the remarkable change on any structures is not allowed. It is based on the stability of the crystal structure of the negative-electrode matter that the reversibility of a reaction is permitted during discharge, and a lithium ion can return and intercalate in the negative-electrode matter repeatedly. It must know that the engine performance of a cell is serious the place depended on the component of the negative-electrode matter. It influences the amount of specific volume, the energy density, current capacity, and recycle nature of a cell directly again.

[0006] What becomes a negative electrode from the component of a lithium transition-metals oxide is included in the group of a lithium ion battery. There are a lithium manganese oxide spinel (LiMn_2O_4 of spinel skeletal structure), lithium nickel oxide (LiNiO_2), lithium cobalt oxide (LiCoO_2), etc. in the lithium transition-metals oxide generally used as negative-electrode matter. All of these matter operate by reversibility transfer of the lithium ion of upper **. During recycle of discharge, it is moved from a negative electrode, and a lithium ion is deposited on a positive electrode, or is intercalated, and hardly spoils the original structure of a negative electrode. A lithium ion is returned and intercalated in a negative electrode at once during discharge. To a lithium, usual lithium transition-metals oxide shows a high electrical potential difference (to 3.8-4V), and offers high energy density. This is for according to small molecular weight.

[0007] They are LiMn_2O_4 and LiNiO_2 to Table 1. And LiCoO_2 The energy density of the negative-electrode matter was enumerated. Cork is used for a positive electrode and this is reproduced from Mr. k.Brandt's Solid State Ionics 69 (1994), and the 173-183rd page. The difficulty of composition of the matter based on the technique accepted by recycle nature, a manufacturing cost, and the general cell manufacturing technology etc. was ranked as coincidence in Table 1.

[0008]

[Table 1]

物質	エネルギー密度 (Wh/kg)	リサイクル性	コスト	合成化の 難易度
LiCoO_2	276	良	高	易
LiNiO_2	321	不良	中	難
LiMn_2O_4	305	中	低	中

[0009] The inside of three sorts of matter, and LiMn_2O_4 LiNiO_2 An impact [as opposed to / a manufacturing cost is clearly low and / environmental pollution] is also LiCoO_2 . It compares and is light. However, LiMn_2O_4 and LiNiO_2 The conflict nature of a recycle action restricts these application today. It is LiMn_2O_4 . LiNiO_2 If recycle nature can be improved, he is fastidious, and it is LiCoO_2 as negative-electrode matter of the cell in which the lithium ion recharge of the matter is possible. It cannot be said that it cannot replace.

[0010] It is adding the element except [these] being shown in the periodic table as an approach of raising the stability of the recycle nature guided from the lithium transition-metals oxide. The compound and LiMn_2O_4 which are not doped in a certain example, for example, and LiNiO_2 And LiCoO_2 As for change of the crystal structure which the figure on chemistry count shows, improvement in the property on the electrochemistry of the matter was accepted in the result.

[0011] R. J.Gummow et al, Solid State Ionic It is LiMn_2O_4 about the lithium of optimum dose to (69) and "Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 v Lithium/Lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cell" recorded by the 59-67th page. It has suggested adding and raising the cycling action of the matter. This bibliography is LiMn_2O_4 about magnesium or zinc again. It added to inside and it is suggested that the substitute of some magnesium, then improvement in a cycling action are caused. Anyway, the constancy of the cycling nature of the matter is LiMn_2O_4 which doped magnesium and zinc although it improved. Spinel (Spinel) The amount of specific volume of the matter is small, and is within the limits of 90 - 105 mAh/g.

[0012] The contents opened to the United States patent number 5,264,201 are all announced here. according to this, the matter which has the cycling stability which improved is represented with formula LixNiz-x-yMyO -- having -- inside x -- between about 0.8 and 1.0 -- it is -- M -- 1 -- or it is one or more cobalt, iron, titanium (titanium), manganese (manganese), chromium (chromium), and vanadium (vanadium), and suppose that it is $y \leq 0.5$ with $x \leq 0.2$, however

cobalt. pure LiNiO₂ a case -- a parenchyma top -- a pure lithium and parenchyma top -- pure nickel -- a metal atomic layer is ****(ed) between the pure oxygen layers on parenchyma by turns. When the lithiums on chemistry count decrease in number from 0.1, it mixes into a lithium atomic layer and a nickel atom is decline of the intercalation of a lithium atom. (deintercalation) It prohibits. If the artificer of a patent of the United States patent number 5,264,201 holds x in the above-mentioned range, it will be suggested that the amount of a nickel atom is not mixed in the degree which decreases the capacity of the day intercalation of a parenchyma top lithium. The permutation and adjustment on the chemistry count from which the place which a patent of the United States patent number 5,264,201 suggests differed are pure LiNiO₂ to some extent. The matter which improved although the improvement which excels the matter was shown is still LiCoO₂. It does not result in the degree which offers the stability of the cycling nature of the matter. Moreover, it does not have the engine performance of remarkable electrical-potential-difference endurance in which the matter of a patent of the United States patent number 5,264,201 is also sufficient for believing. If it results in application, it is still more so.

[0013] It presents [all announce the contents opened to the United States patent number 5,591,543 here, and] reference and needs. According to it, they are Li_{1-x}Q_{x/2}ZOm. Z is one transition metals chosen from cobalt, nickel, manganese, iron, vanadium, etc. among the group of the lithium ion negative-electrode matter compounded, Q is the calcium and magnesium which were chosen from a periodic-table II group's element group, strontium (Strontium), barium, etc., and m is based on the identity of Z by 2 or 2.5. For addition of the oxide of Q element, or a carbonate compound, Q⁺² cation is [the artificer of a patent of the United States patent number 5,591,543] LiCoO₂ during composition. QO or QCO₃ which joins together in the lithium crystal lattice within a grid, and carries out whole surface survival The compound will be shown if intermingled in the completed negative electrode with the form. Among cycling, the solvent action of a periodic table II group's oxide and a carbonic acid compound turns into electrolytic buffer action, and reacts with the water in the electrolytic solution, and an acid impurity (acid impurities), and functions as a drying agent. It seems that the artificer of a patent of the United States patent number 5,591,543 returned to ** of their desiccation operation of a periodic table II group's oxide, or a carbonate by improvement in the recycle nature of the matter.

[0014] As shown in 4th, 6, and 8 Fig. of a patent of the United States patent number 5,591,543, the rechargeable battery which used the matter put up with this invention proposal for the negative electrode supposes that it can charge to 4.2V. Now, the need of developing the negative-electrode matter of the lithium transition-metals oxide which can bear a higher charge electrical potential difference is still left behind. First, the matter which can be charged on the electrical potential difference beyond 4.2V must have a higher capacity and energy density. Like the above-mentioned explanation, such engine performance that improved is on application, and offers remarkable profits. The negative-electrode matter which has R3m (here, it is displayed as R-3m) crystal structure of moreover and these days becomes unstable when it charges on the electrical potential difference beyond 4.2-4.3V. When it is made thin to the constant value which has the concentration of the lithium contents in the negative-electrode matter during charge (the range of 4.2-4.3V), the change on structure takes place within the matter, and it degrades the phasing property of these matter. So, the capacity for the negative-electrode matter to be able to be equal to charge of about 4.2 V is one of the important properties. Supposing the negative-electrode matter can be equal to the charge which a higher electrical potential difference repeats compared with the conventional negative-electrode matter, this improved matter can offer a higher capacity at the time of discharge.

[0015] so, the research on the structure of the rechargeable battery of the above-mentioned invention or these days -- a result -- when an improvement of the property on the constancy of cycling or other electrochemistry is considered, it keenly still must be realized about improvement in the property on the cycling constancy of the lithium ion negative-electrode matter, a higher charge-proof electrical potential difference, or other electrochemistry etc. that there is the need for efforts still further -- I will come out.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is term ** about improvement in the property on the cycling stability of the rechargeable battery which has the lithium ion negative-electrode matter, a high charge-proof electrical potential difference, high energy density, and other electrochemistry, is doped by addition of the cation which belongs to a kind of periodic table II group at least to the lithium transition-metals oxide negative-electrode matter which has R-3m crystal structure of rhombohedron, and attains the purpose to it.

[0017]

[Means for Solving the Problem] This invention for attaining the above-mentioned purpose is constituted as follows for every claim.

[0018] Invention according to claim 1 contains a lithium, oxygen, and at least one transition metals, and is a crystalline substance (that is, it will become crystalline material, if the thing of a crystalline substance is said and an English

notation is carried out.) further. It is the same in this specification. It is the crystalline substance characterized by including the divalent cation in an atomic layer which occupies the crystal lattice which said transition-metals atom should mainly occupy.

[0019] Invention according to claim 2 is a crystalline substance according to claim 1 characterized by said crystalline substance mainly having R-3m crystal structure of a single gestalt when said divalent cation does not exist.

[0020] Invention according to claim 3 is a crystalline substance according to claim 2 characterized by said some of lithiums being irreversibly removable from said crystal structure.

[0021] Said divalent cation which invention according to claim 4 has in said transition-metals layer is a crystalline substance according to claim 3 characterized by promoting the oxidation state of the transition-metals ion in the matter.

[0022] The ratio in which, as for invention according to claim 5, said divalent cation exists is a crystalline substance according to claim 3 characterized by being 1 - 25% based on the total of the atom in the crystal layer of the matter mainly occupied with a transition-metals atom.

[0023] Invention according to claim 6 is a crystalline substance according to claim 5 characterized by said ratio being 3 - 15% of atomic ratio.

[0024] Invention according to claim 7 is a crystalline substance according to claim 3 characterized by said divalent cation being ion of the element of one or one or more periodic table II groups.

[0025] Invention according to claim 8 is a crystalline substance according to claim 7 characterized by said periodic table II group's elements being an alkaline-earth-metal element and zinc.

[0026] Invention according to claim 9 is a crystalline substance according to claim 8 characterized by said alkaline earth metal elements being magnesium, calcium, strontium, and barium.

[0027] Invention according to claim 10 is a crystalline substance according to claim 3 characterized by said transition metals choosing one or one or more from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum.

[0028] Invention according to claim 11 is presentation $\text{Li}_{1+x} \text{nickel}_{1-y} \text{M}_y \text{N}_z \text{Op}$. It has, M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum during this presentation, and; N is chosen from magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc.;

$0 \leq x \leq z;$

$2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z);$

the time of $0 \leq y \leq 0.25$; M being aluminum, when M is cobalt or manganese and $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron -- $y \leq 0.4$; -- when N is magnesium or calcium again and $0 \leq z \leq 0.25$; N is strontium, zinc, or barium, it is the crystalline substance according to claim 1 characterized by being $0 \leq z \leq 0.1$.

[0029] Invention according to claim 12 has presentation $\text{Li}_{1+x} \text{nickel}_{1-y} \text{M}_y \text{N}_z \text{O}_2 (1+x)$. M during this presentation It is chosen out of titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum.; N When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and; M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, the time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum -- $y \leq 0.4$;, when N is magnesium or calcium again When $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc, it is the crystalline substance according to claim 11 characterized by being $0 \leq x \leq 0.1$.

[0030] Invention according to claim 13 is presentation $\text{Li}_{1+x} \text{nickel}_{1-y} \text{M}_y \text{N}_z \text{Op}$. It has. M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum during this presentation.; N When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and; M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, the time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum -- $y \leq 0.4$;, when N is magnesium or calcium again When $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc, they are $0 \leq x \leq 0.1$ and the crystalline substance according to claim 12 characterized by being $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$;

[0031] Invention according to claim 14 is the negative electrode of the electrochemistry cel characterized by being a negative electrode containing the matter according to claim 1.

[0032] Invention according to claim 15 is a negative electrode according to claim 14 characterized by including the matter according to claim 11.

[0033] Invention according to claim 16 is a negative electrode according to claim 15 characterized by including the matter according to claim 12.

[0034] Invention according to claim 17 is a negative electrode according to claim 15 characterized by including the matter according to claim 13.

[0035] Invention according to claim 18 is a lithium ion secondary cel characterized by including the negative electrode which has a configuration according to claim 14, said negative electrode and the dissolving positive electrode, and said positive electrode and the dissolving electrolytic solution.

[0036] Invention according to claim 19 is a lithium ion secondary cel according to claim 18 characterized by including

said negative electrode which has a configuration according to claim 15.

[0037] Invention according to claim 20 is a lithium ion secondary cel according to claim 18 characterized by including said negative electrode which has a configuration according to claim 16.

[0038] Invention according to claim 21 is a lithium ion secondary cel according to claim 18 characterized by including said negative electrode which has a configuration according to claim 17.

[0039] invention according to claim 22 -- the manufacture process -- setting -- a. -- the matter which contains the lithium of a certain amount at least -- The procedure which is made to combine the matter containing the transition metals of a certain amount, and the matter containing the atom of at least one periodic table II group element of a certain amount, and generates a uniform solid-state by this, b. The quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide which heat-treats and has said uniform solid-state, and contains the atom of at least one aforementioned periodic-table II group element is generated. In said atom of at least one aforementioned periodic table II group element, the transition-metals atom in the crystal layer of said active substance the crystal lattice mainly occupied in said active substance The method of *****, It is the manufacture process of the lithium transition-metals oxide crystalline substance characterized by including the procedure of selecting the aforementioned amount.

[0040] the procedure of the procedure in which the above combines invention according to claim 23 dissolving and having the amount of a. above in at least one solvent, and offering a uniform solution, and b. -- it is continued -- it is a process including the procedure of drying said uniform solution and offering said uniform solid-state by churning while removing said solvent from said uniform solution according to claim 22.

[0041] The procedure in which the above combines invention according to claim 24 a. The procedure of dissolving and having the aforementioned amount in at least one solvent, and offering a uniform solution, b. It is the process according to claim 22 which carries out the spray of said uniform solution indoors through a spraying nozzle, and is characterized by including the procedure of holding said indoor temperature more than the drying temperature of said solvent, making said solvent evaporating, and offering said uniform powder-like solid-state.

[0042] The matter containing said lithium of invention according to claim 25 is matter containing a lithium hydroxide (lithium hydroxide) during the aforementioned procedure of making it joining together. The procedure which generates the solution which said procedure to combine dissolves the matter containing the lithium hydroxide of the amount of a. above, and the transition metals of the aforementioned amount in one organic solvent, and contains a lithium, b. The procedure of preparing the water solution of the matter containing said periodic table II group element, c. It is the process according to claim 22 characterized by including the procedure which mixes both said water solution and the solution containing said lithium, the procedure of leaving said mixture and offering gel until d. gelation takes place, and the procedure of drying the e. aforementioned gel and obtaining said uniform solid-state.

[0043] Said quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide in which invention according to claim 26 contains the atom of said at least one periodic-table II group element is a process according to claim 22 characterized by having a presentation according to claim 11.

[0044] Said quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide in which invention according to claim 27 contains the atom of said at least one periodic-table II group element is a process according to claim 26 characterized by having a presentation according to claim 12.

[0045] Said quality of an activity crystal lithium transition-metals oxide in which invention according to claim 28 contains the atom of said at least one periodic-table II group element is a process according to claim 26 characterized by having a presentation according to claim 13.

[0046] Invention according to claim 29 is the manufacture process of the lithium ion secondary cel characterized by constituting a cel from the negative electrode which has a presentation according to claim 14, said negative electrode and the dissolving positive electrode and said negative electrode, and the dissolving electrolytic solution in the manufacture process.

[0047] The negative-electrode matter of the rechargeable battery with which this invention was improved is formed with a lithium transition-metals oxide, it has R-3m crystal structure of rhombohedron, and the divalent cation is added. Let it be a good plan to choose from magnesium, calcium, strontium, barium, or zinc as an additive of a divalent cation. The addition of the dopant (dopant) of the divalent selected cation occupies the crystal lattice which a transition-metals atom should occupy in all or some of dopant atoms. The doped lithium transition-metals oxide by this invention occupies the crystal lattice which nickel cobalt, nickel, and/or a cobalt cation should occupy respectively at the time of un-doping in all or some of divalent cation dopant atom, for example like the doped lithium nickel oxide, lithium cobalt oxide, or lithium nickel cobalt oxide. The doped lithium transition-metals oxide by this invention may be formed as a negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery. When used for this purpose, the engine performance of high capacity, good recycle nature, and high-voltage-proof nature can be expected (to at least 4.4v).

[0048] If this invention persons add the divalent cation dopant on the basis of all the atomic numbers in the transition-metals layer of a crystal lattice by about one to 25 atom percent within the limits with the fact solved as the research based on the approach and employment by this invention, the rechargeable battery which has such negative-electrode matter will not believe and suspect having a property on more excellent electrochemistry compared with the rechargeable battery of the negative-electrode matter which is not doped. In addition, like the above, when the property which improved further restricts the divalent cation dopant on the basis of all the atomic numbers in the transition-metals layer of a crystal lattice to about three to 15 atom percent within the limits this time, it appears. this invention persons mainly have an R-3m crystal structure, and it is concluded that it can expect improvement in the property if the quality of a lithium transition-metals oxide which does not contain a periodic-table II group's dopant adds a periodic-table II group's dopant so that it may suggest by this invention. As for one added in the same special object and the matter thru/or some transition-metals atoms, a non-doped lithiation transition-metals oxide is determined [a single gestalt or] by whether it is mainly the R-3m crystal structure of a single gestalt.

[0049] Although the doped lithium transition-metals oxide by this invention contains two groups' thing represented with the following formula, it is not necessarily limited to this. namely, -- Li_{1+x} nickel_{1-y} My Nx O (1+x) (formula 1) and -- Li₁ nickel_{1-y} My Nx Op (formula 2)

One or one or more in the titanium whose M it comes out and is transition metals, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum; N When selection;M is cobalt or manganese, one of the magnesium which is a periodic-table II group's element, calcium, strontium, barium, and the zinc When 0 <=y<=1;M is titanium, vanadium, chromium, or iron and 0 <=y<=0.5;M is aluminum, the time of 0<x <=0.25;N being strontium, barium, or zinc, when y<=0.4;N is magnesium or calcium -- 0<x<=0.1; -- the inside --;2 (1+x/2) <=p<=2 (1+x)

For the range of above x and the variable of y, the addition of observation of this invention persons, various transition metals, and a divalent cation is maternal LiNiO₂. It determined based on the usual degree of meltable solution within structure.

[0050] this invention persons did not pass the inside of the doped lithium nickel transition-metals oxide which is represented from the two above-mentioned formulas to a part of this invention, but it discovered that the divalent cation of all or some periodic table II groups occupied the crystal lattice of the transition-metals layer in a crystal. Li_{1+x} nickel_{1-y} My Nx O (1+x) by this invention Li₁ nickel_{1-y} My Nx Op Li_{1-x} Qx/2 ZOm by the synthetic formula and the United States patent number 5,591,543 of the matter the clear difference between the synthetic formulas of the matter -- in addition The existence in the transition-metals layer of the divalent cation by this invention distinguishes the matter of this invention, and it by patent of the United States patent number 5,591,543 immediately. It sets to the matter of a patent of the United States patent number 5,591,543, and is an alkaline earth dopant (alkaline earth dopants). It **** in a lithium layer in part, and entailment is carried out to the negative electrode fabricated in the forms of an oxide and a carbonate for a part. Furthermore, it is sure that it is because a divalent cation carries out ON ** of the property in which the matter according [this invention persons] to this invention was strengthened, into the crystal lattice of transition metals compared with it of a patent of the United States patent number 5,591,543.

[0051] Doping the crystal lattice of transition metals with the divalent cation by this invention makes the core which has such a defect in the matter which produces the core which has a defect in a crystalline, and has this invention increase, and it makes the oxidation state of transition-metals ion increase. The high-voltage endurance of the matter by this invention and good recycle nature are **** in the transition metals (for example, nickel³⁺ of d electronic state) which are made to mitigate the distortion effectiveness of Jahn-Teller of common knowledge that it is influential in the crystal structure which may contribute to improvement of the oxidation state of a transition-metals cation, and carried out stratification among cycling, and have the advanced spin electronic structure especially partially at least. When the matter of a transition-metals component and the arbitration which has R-3m symmetric property is doped and a divalent cation is made to occupy a transition-metals crystal lattice, it is a fact without misgiving to bring about mitigation of distortion of Jahn-Teller and strengthening of the property on electrochemistry. So, this invention points to development of the matter which has R-3m symmetric property on the most usual sense, and it is the matter containing a transition-metals atomic layer occupied by the divalent cation in some crystal lattices of the transition-metals crystal layer in it.

[0052] In addition, this invention points to development of the ** cel containing the negative electrode formed by the matter developed by this invention, a suitable positive electrode and a negative electrode and a positive electrode, and the electrolytic solution that can dissolve.

[0053] The matter of this invention is characterized by the phasing property of high capacity and a low capacity, the endurance of a high electrical potential difference, etc. Clearly, although this matter is high capacity, it exceeds the conventional lithium ion negative-electrode matter accompanied by the phasing nature of a high capacity on the engine performance. The matter by this invention shows higher improvement in respect of the two way type of capacity and

recycle nature again compared with the matter opened to the patent of the United States patent number 5,591,543 so that it may inquire below.

[0054] In addition, this invention relates also to the manufacture process of the quality of a lithium transition-metals oxide doped by the crystal. This process usually contains the matter which contained the lithium of a certain amount at least, the matter containing the transition metals of a certain amount, and the matter which contains the atom of at least one periodic table II group element of a certain amount, and generates a uniform solid-state. The quality of a crystal lithium transition-metals oxide of activity which a uniform solid-state is heat-treated by the degree, and contains the atom of the periodic-table II group element beyond one or it in it is produced. After the amount of the matter containing a lithium, the matter containing transition metals, and the matter containing a periodic table II group's element is selected, as for the atom of the periodic table II group in an active substance, a transition-metals atom occupies the mainly occupied crystal lattice in the crystal layer of an active substance originally through a manufacture process. The approach of generating the solid-state of homogeneity is based on the conventional technique generally known well. As the approach, there are churning, gelation, spray drying, solid-state composition, etc., for example. In addition, it is the matter developed by this invention, and the negative electrode of an electrochemical cel is formed in the process by this invention.

[0055] The matter by this invention occupies the crystal lattice which a transition-metals atom mainly occupies, before doping the dopant of a divalent cation including the lithium transition-metals oxide which has R-3m symmetry crystal structure of rhombohedron in the condition of not doping. For example, it is LiNiO₂ as shown in drawing 1 . In R-3m structure which carried out stratification, the lithium layer and the nickel atomic layer are inserted between oxygen atoms by turns. If it says on the most usual sense, this invention relates to the matter with which the crystal lattice (for example, LiNiO₂ of drawing 1 nickel crystal lattice within structure) of some [at least] transition metals is occupied by the divalent cation. In order to acquire the property whose doped property improved by this invention, the divalent cation of a percentage measured about 1-25 and on the basis of all the atomic numbers in the transition-metals atomic layer of about three to 15 matter desirably must be added.

[0056] Hereafter, it explains to a detail more. A part of place to which this invention points is quality of a compound represented with the following molecular formula.:

$\text{Li}^{1+x} \text{nickel}^{1-y} \text{M}^y \text{N}^x \text{O}^{2(1+x)}$ and $\text{Li}^{1+x} \text{nickel}^{1-y} \text{M}^y \text{N}^x \text{O}^{2(1+x)}$, and y and p are as above-mentioned The means for solving a technical problem having explained in it. It is $\text{Li}^{1+x} \text{nickel}^{1-y} \text{M}^y \text{N}^x \text{O}^{2(1+x)}$ in the matter according to this invention the result of examination of this invention persons at the property on electrochemistry, especially recycle nature and the endurance of an electrical potential difference. It is most appropriate as negative-electrode matter of a rechargeable lithium-ion battery to have a molecular formula. In the compound of the group, the thing of the following molecular formula has a desirable property.:

1. $\text{Li}^{1+x} \text{Ni}^y \text{O}^{2(1+x)}$ -- it is N=Mg and $0.03 \leq x \leq 0.25$ in it, and $0.07 \leq x \leq 0.15$ is much more desirable.

[0057] 2. $\text{Li}^{1+x} \text{nickel}^{1-y} \text{C}^y \text{O}^{2(1+x)}$ -- it is N=Mg or calcium, $0.1 \leq y \leq 0.4$, and $0.03 \leq x \leq 0.25$ in it, and $0.3 \leq x \leq 0.15$ is much more desirable.

[0058] 3. $\text{Li}^{1+x} \text{Co}^y \text{N}^x \text{O}^{2(1+x)}$ -- it is N=Mg or calcium, and $0.03 \leq x \leq 0.25$ in it, and $0.03 \leq x \leq 0.15$ is much more desirable at the time of N=Mg.

[0059] The matter by this invention can be formed in the negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery with the conventional particle negative-electrode active substance using the process which forms lithium negative-electrode structure. The cel by this invention contains in one or the negative electrode beyond it, one positive electrode, and a list these negative electrodes and a positive electrode, and the electrolytic solution that can dissolve. By the suitable positive-electrode matter of arbitration, it can be used for a rechargeable battery combining the matter which forms the negative electrode of this invention. it must be familiarity if such a component and structure of a positive electrode are those who *****(ed) on the technique of this direction -- so much -- ***** -- although -- compound; amorphous silicon oxide; which, in addition to this, inserted lithium metal; carbon, Cork, a graphite, suitable carbon-containing material; aluminum, or a lithium and a transition-metals oxide, a sulfide, a nitride, an oxygen nitride, oxygen carbide, etc. are included. The best positive-electrode matter is Cork and a graphite. The cel containing the negative-electrode matter by this invention the electrolyte of a liquid known in this suitable direction of arbitration that can be dissolved, or a solid-state again so much -- ***** -- although -- the polymer electrolyte; solid state ceramic of a solid state (solid state) -- What presents high lithium ion conductivity and the conductivity of a low electron with glass or a glass ceramic electrolyte, For example, lithium borosilica glass, a lithium aluminum nitride, and lithium borophosphosilicate (lithium borophosphosilicate); and one sort, or lithium salt beyond it for example, lithium arsenic 6 fluoride (lithium arsenic hexafluoride) -- lithium phosphorus 6 fluoride (lithiumphosphorous hexafluoride) And lithium fluoric acid salt (lithiumchlorate) etc. -- the organic solvent beyond one sort or it -- It is what was dissolved in the mixture of for

example, (ethyl carbonate (ethylcarbonate), dimethyl carbonate (dimethyl carbonate) and diethyl carbonate (diethyle carbonate), or such mixture). The electrolytic solution used together with the cel which used Cork and a graphite as the positive electrode is a solution of the solvent with which LiPF₆ of (i) 11.49% weight ratio, the dimethyl carbonate of 29.39% weight ratio, the mixture of the ethylene carbonate of 59.11% weight ratio, and lithium phosphorus 6 (ii) 1 mol fluoride contained the dimethyl carbonate of a weight ratio 55% with the ethyl carbonate of a weight ratio 45% etc. [0060] The secondary cel containing the negative electrode formed by the matter by this invention is assembled by various kinds of structures of this direction known well. These are constituted a flat, a cartridge, and in the shape of SUPIRARU, although not necessarily restricted to this. In the structure of the cel containing the positive electrode using Cork or a graphite, it is polypropylene (polypropylene). Or it is good to use the separator made from polyethylene. The amount of %s of the lithium in the active substance of a negative electrode is an amount which is sufficient for a counter electrode being saturated at the time of charge of a cel among the cel by this invention. A negative electrode and a positive electrode must let the electrolytic solution which surely contacts two electrodes pass, and must have the capacity which intercalates a lithium ion in the other party. It is Li_{1.1} nickel_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2} as a good example of the secondary cellular structure by this invention. The negative electrode which has a configuration, the positive electrode of Cork, and LiPF₆. There is a thing containing the separator of the electrolytic solution made into a base and the product made from polypropylene.

[0061] The method of manufacturing the matter by this invention is exact chemistry calculus, offers the chemical specified first and creates a uniform solid-state, combining them suitably. It points out that the separation of an element required for a chemical which contained in it what is called "a uniform solid-state" here is controlled by the minimum. This uniform solid-state is heat-treated after that under the conditions which can perform generation of an active substance. Here, an active substance points out the matter which can intercalate a lithium ion in the structure, or can solve intercalation in each process of discharge and charge. There is such no property in an inactive substance.

[0062] Furthermore, the matter by this invention is the solid state of arbitration, or a wet solution (a thing compoundable [with a wet solution (wet solution)] is pointed out.) in the process based on the chemistry technique of the matter of a single gestalt generable with the activity gestalt which has the presentation of this invention within the limits, or a multiplex gestalt. The proper approach of generating the matter of this invention is clear to those who knew well about the technique about a cell. For example, sol-gel (sol-gel) They are composition of solid states, such as composition, low-temperature chemosynthesis, and a solution chemical process, and the solution chemosynthesis approach. As one of the techniques, a thing applicable at present is a known proper synthetic approach, does not need too much experiment but generates the negative-electrode matter which has the presentation of the activity gestalt for which selects the proper parent matter again and it wishes. By the selected synthetic approach, the parent matter is chosen under a room temperature and it mixes within a solid state or a liquefied solution. The matter generated by the synthetic approach heat-treats the active substance which has the crystal presentation of this invention in it with a single gestalt or a multiplex gestalt in a temperature requirement proper for obtaining.

[0063] Four examples of the approach of explaining in full detail below are suitable for generating the matter of this invention. The following examples are not all in it and those who knew well about the technique of this direction of countless others have a clear approach. So, it is only presenting explanation, and these examples are interpreted as what restricts the range of this invention, and let them be colander things from **.

[0064] Those necessary in the fusibility chemical containing the number of mols of a necessary element with chemistry quantity and it dissolve into a proper solvent or a synthetic solvent, and form the solution of homogeneity. I will mention the fusibility compound as an example which can be used for each lithium, nickel, transition metals, and a periodic table II group element to Table 2.

[0065]

[Table 2]

Li	Ni	遷移金属 (TM)	周期律表II族の 元素 (G2)
LiMドロキサイド	Ni7セテート	TMカーボネート	G2ニトレート (nitrate)
Liアセテート	Niカーボネート*	TMニトレート	G2Mドロキサイド*
Liカーボネート	NiMドロキサイド	TMオキサイド	G2アセテート
Liフォーメート (formate)	Niフォーメート	TMMドロキサイド*	G2カーボネート*
Liニトレート	Ni7セチルアセトナート (acetylacetone)	TMアセテート	G2フォーメート
Liオキサイド	Niニトレート Niオキサイド*	TMフォーメート	G2オキサイド*

*これら化学物質は、溶液の適宜な pH 値の調整により溶解できる。

[0066] The identity of a suitable solvent is decided by the identity of a fusibility compound. for example, they are 80% water / 20% ethanol, 95% methanol / 5% water, etc. as a possible solvent as water, ethanol, a methanol, ethylene glycol, or those combination, for example, each volume. a solution -- and close to the boiling point of a solvent or a partially aromatic solvent -- it is -- it is -- it is higher temperature, and it dries, always being agitated. The technique of desiccation is chosen from various kinds of known technique, for example, an air-drying, or the vacuum drying accompanied by churning.

[0067] When evaporating one or the solvent beyond it and the chemical to begin combines with homogeneity, the solid-state of homogeneity remains. The chemical to begin needs to be combined (combining homogeneously) homogeneous to form the matter of a pure single gestalt. The solid-state obtained after evaporation is heat-treated under a proper condition, although the active substance of this invention is offered after that. As possible heat treatment, there is the approach of heating in about 2 - 10-hour air from about 600 to 850 degrees C. the heated air -- quiescence -- or forced circulation is carried out or a fresh air is made to blow into a heating furnace In the stationary air, the method of heating the matter at the temperature of 800 degrees C for 2 hours is in such one more example of the heating technique by part for heating and 2 degrees-C/of cooling rates. If the other heating technique is those who knew well about the technique of the conventional cell manufacture, it must be familiarity.

[0068] - The gelling method lithium hydroxide (lithium hydroxide) It is made to dissolve in the suitable organic solvent combined with the matter completed with the proper parent compound including one or the transition metals beyond it. As a solvent, methyl alcohol is good. The chemical containing a necessary periodic table II group element is dissolved in water, adjusting a pH value. If required, the chemical will be held in a solution. Other parents of a lithium hydroxide are contained in a solution, and the amount is good at extent which can form necessary molar quantity and a chemistry count top active substance. The identity of a possible parent compound is the same as that of the case in the agitating method. It is mixed, and two solutions are left until gelation takes place. Then, it dries in the rotary evaporator which is not a vacuum or a vacuum in a drying furnace, and gel obtains solid matter. The solid-state is processed by the approach relevant to the further above-mentioned churning approach, and generates the matter of the activity gestalt by this invention.

[0069] - Mix mechanically the proper parent chemical containing the element of the lithium of the approach necessary number of mols of a solid state, and the amount on chemistry count, transition metals, and a periodic table II group. the synthetic approach of a solid state -- setting -- suitably -- ** -- the parent chemical considered -- for example, -- so much -- ***** -- although -- what combined one of a nit rate, hydroxide (hydroxide), carbonate, acetate, and the FO mates or them is included. the mechanical approach of creating the mixture -- ** and a pestle -- grinding (milling) by with and the attrition mill, and grinding (ball milling) by the ball mill Or it is, and use or the process of other polish machines has, and creates uniform mixture. If such machine processes are those who knew well about the technique of this direction, they must be familiarity. The created mixture becomes the single activity gestalt or the mixed gestalt containing a necessary compound through heat treatment. the approach of the usual heat treatment stood it still -- it circulates -- it is -- it is -- mixture is heated at 600-800 degrees C in the flowing air for about 5 to 20 hours. As an example of such heat treatment, mixture is heated for 10 hours by 750 degrees C, 2-degree-C heating for /, and the cooling rate. If the other heat treatment approaches are those who knew well about the technique of this direction, they must be known. Although based on the powder heat-treated during advance of heat treatment, it is a flash plate (flush). Or it is also desirable to carry out whether the atmospheric air in a furnace is exchanged, and to prevent generating of dangerous gas according to separation of the charge in a furnace.

[0070] - a spray drying method -- dissolve the initiation matter suitable in the proper solvent containing the lithium of the amount on necessary chemistry count, necessary transition metals, and a periodic table II group's element which offers a clear solution. The parent matter which can be used, and a solvent are the same as that of them which are used by the agitating method. The pH value of a solution is adjusted by addition of organic [of optimum dose], an inorganic base, or an acid. There is a nitric acid or a hydrochloric acid in an above-mentioned base and an above-mentioned acid. A solvent contains the avirulent solvent beyond one or it generally known. A clear solution makes air the letter gas of spraying by the spraying nozzle, and ** ON is carried out to the interior of a room held at temperature higher than the drying temperature of a solvent. This evaporates a solution, and it lets indoors the air which heated this interior of a room from the outside, or was heated pass in order to obtain the dry powder. The dry powder is separated from the gas which deploys with a sensation eliminator. After that, the solid-state which it collected is suitably heat-treated at the temperature more than decomposition temperature, and becomes an active substance. This heat treatment procedure is the same as that of above it of the agitating method, and is good.

[0071] - The sample of the active substance by electrochemical property this invention is created in some above-mentioned procedures, and has a property on the electrochemistry as the negative-electrode matter tested in the following procedure. It is acetylene black (manufacture [MMM Carbon / acetylene black, Super S, and]) to a powder-like active substance. willebroek.Belgium, The copolymer binder (copolymer binder, Scientific Polymer Products, Ontario, ethylene propylene copolymer that carried out partial mixing of 60% of the ethylene made from New York) The mixed thing is dissolved in a trichloroethylene (trichloroethylene, Aldrich, **** chemistry class). It is added in the solution of a binder, and an active substance and the mixture of acetylene black are agitated until it becomes mud-like. Slime is applied on the flake of aluminum and dried in air for 12 hours. In the negative electrode with which the last dried the active substance, and acetylene black and a binder, the weight ratio is as follows. That is, it is 81.06% [of active substances], and acetylene black 7.6%, and copolymer binder 5.34%. The negative-electrode disk of 1cm² area is punched from the flake to which it was applied, and it is dried at the temperature of 130 degrees C under a pressure lower than 0.1 inches of vacuum mercury gages for 12 hours. About the dry negative electrode, it is the ethylene carbonate and dimethyl carbonate (the electrochemistry grade, FMC Corp, LithiumDivision) of the positive electrode of the piece of a lithium metal, a lithium metal reference electrode, a separator (product of Whatman GF/D, Whatman Inc.Haverhill, and Massachusetts), and 2:1-fold quantitative ratio. It is LiPF6 of 1M in a mixture. It is tested in 3 electrode cel which consists of the included electrolytic solution. The cel by which the assembly was carried out is current density 0.25 mA/cm² of constant value in the electrical-potential-difference range of 3.1V to 4.4V. 30 cycles are tested. The cel capacity of each telophase of a discharge cycle was also calculated.

[0072]

[Example] The example of the matter by following this invention is formed in a negative electrode in a procedure shown above, is assembled as a cel, and has a property on the electrochemistry tested. I would like you to merely understand that these examples are only one representation in the vast scope of this invention.

[0073] LiNi0.75Co0.25Mg0.03 Op generated by the example 1 gel method (2.03< p<2.06)

A 0.1-mol lithium hydroxide is dissolved in 30ml water, and a clear and transparent solution is created. Independently, it is 0.075-mol nickel acetate (Aldrich, 98%). 0.025-mol cobalt acetate (Aldrich, 99%) It dissolves in underwater [150ml] and a violet transparent and dark solution is made. Moreover, the 0.003-mol magnesium hydroxide was independently dissolved in the water containing 70% of 1ml nitric acid. And the lithium-hydroxide solution and the magnesium-hydroxide solution were added in cobalt and the solution of nickel acetate. The violet dark suspension (suspension) which became muddy now was formed. 90ml ethyl alcohol (200proof) was added in this suspension. It was sure of addition of alcohol making removal of an acetate groove easy from the solution of acetate by generation of ethyl acetate. Since the boiling point of ethyl acetate is low, it is easily removable at the following desiccation step.

[0074] This suspended violet dark solution was dried at 120 degrees C under the 500mb vacuum for 3 hours. The pressure decreased to 100mb under 140 degrees C after that for 1 hour, and secured perfect desiccation. The procedure of this desiccation generated about 20g vitrified hard solid-state with the violet. The 6g powder of one batch of this base generated about 2.8g lithium nickel cobalt magnesium oxide through 800-degree-C heat treatment of 2 hours in air.

[0075] This powder was property-ized by the diffraction of an X-ray, the secondary cel was formed, and the property on electrochemistry was evaluated like the above. The diffraction pattern of an X-ray is the matter in which R-3m crystal structure of the rhombohedron of a single gestalt is shown like drawing 2 , and the lattice parameter is a= 2.840A and c= 14.100A. The curve which plotted the amount of specific volume of the matter with the function of the number of cycles to drawing 3 is shown. In addition in drawing 3 , the amount of specific volume of a compound without magnesium was plotted by lithium nickel cobalt oxide (LiNi0.75Co 0.25O2). This LiNi0.75Co 0.25O2 Generation is LiNi0.75Co0.25Mg0.03Op used in this example. Although the same approach as generation was used, the hydroxide

(magnesium hydroxide) of magnesium is not contained.

[0076] The lithium nickel cobalt oxide matter containing magnesium according [drawing 3] to this invention shows the fact of having a very good phasing property. Although phasing of the matter containing magnesium is 0.1%/only a cycle above 30 cycles, the matter which has not added magnesium compared with it shows 0.46%/a cycle. The matter by this invention is the same as that of other processes of repetitive composition being carried out in the above-mentioned process, and being explained in the following examples. And in each case, if shown in this example, the same necessary phasing property is shown.

[0077] LiNi0.75Co0.25N0.3 Op generated by the example 2 gel method ($2.03 < p < 2.06$, N=calcium, Ba or Sr) The lithium nickel cobalt oxide matter doped with calcium, barium, and strontium was compounded in the procedure of the above-mentioned example 1 using 0.1 mols a lithium hydroxide and monohydrate (monohydrate), nickel acetate and 4 0.075 mols hydrate (tetrahydrate), cobalt acetate and 4 0.025 mols hydrate and the 0.003-mol calcium hydroxide, the barium hydroxide, or the strontium hydroxide as starting matter. Then, it dried with the rotary evaporation method and the obtained gel received 800 degrees C and heat treatment of 2 hours in air. It turned out that addition of calcium serves as matter of a single gestalt by the X-ray diffraction pattern obtained from powder, and addition of strontium and barium has only the impurity minimum in the form of a hydroxide (hydroxide; hydroxide). As, as for the X-ray diffraction pattern which received from the matter containing strontium and barium, a property grid parameter and a peak intensity ratio showed dissolving into the grids structure of the active substance of strontium and barium to drawing 4 , it was sure of contributing to an improvement of the cycling action of a compound. Reduction of the capacity of the matter by which the matter doped with calcium and strontium was slightly doped with 0.3%/a cycle and barium by reduction in capacity was 0.4%/a cycle.

[0078] LiNi0.75Co0.25Mg0.03Op generated by the example 3 spray-drying method ($2.03 \leq p \leq 2.06$)

Nickel (II) acetate and 4 0.15-mol hydrate (Aldrich) Cobalt (II) acetate and 4 0.05-mol hydrate was dissolved in the 220ml methanol. Independently, it is a 0.2-mol lithium hydroxide (Aldrich). It dissolved in the 100ml methanol. Moreover, independently, the 0.006-mol magnesium hydroxide was dissolved in 400ml water together with 2ml 70% nitric acid, and the solution of founding was obtained. The lithium-hydroxide solution was added in the methanol solution containing cobalt and a nickel chemical at the degree, and the precipitate by remelting was generated after churning for 20 minutes. Before performing spray drying, the water solution of a magnesium hydroxide was added in the methanol solution which contains the chemical of a lithium, cobalt, and nickel by suitable chemistry computational complexity. Spray drying of the clear solution obtained at the end was carried out using the facility possessing the following parameter.

[0079]

Peristaltic-pump rate (Peristaltic pump rate): 12 - 13 ml/min

letter gas of spraying: -- temperature [of the heating air for compressed-air desiccation of 1.5 kgf/cm]: -- 230-degree-C aspirator speed (Aspirator speed): -- 70 - 100 L/min

In order to offer an active substance, the generated powder was heated in the stable air by heating and the cooling rate of 2 degrees C / min for 2 hours by whenever [heat 800-degree C coke-oven-temperature]. The advantages of the above-mentioned process are a convenient high specific surface area for composition, the size distribution of a constriction particle, and the size of a small crystal.

[0080] This heated powder was property-sized by X-ray diffraction, and after being formed in the negative-electrode matter of a rechargeable lithium-ion battery in the above-mentioned procedure, the engine performance on that electrochemistry was evaluated. The X-ray diffraction pattern and cycling action were respectively shown in drawing 5 and drawing 6 . The X-ray diffraction pattern of drawing 5 presents R-3m structure in which the property of the matter of a single gestalt carried out stratification. Drawing 6 is LiNi0.75Co0.25Mg0.03Op by this invention. With very good cycling stability, the matter presents the fact of only reduction of the capacity of 0.1%/a cycle slightly above 30 cycles.

[0081] LiNi0.75Co0.25Mg0.03Op compounded by the example 4 solid-state-sized method ($2.03 \leq p \leq 2.06$)

A lithium hydroxide and monohydrate (monohydrate) (chemical formula weight = 41.96 Aldrich) were ground for 10 minutes by ** made from a pestle and an alumina at first, and fine powder was obtained. And 0.0066-mol magnesium hydroxide (chemical formula weight = 58.33 Aldrich) It adds to lithium-hydroxide powder and grinds for 5 more minutes. 0.165-mol nickel hydroxide after mixing and grinding a lithium hydroxide and monohydrate, and a magnesium hydroxide careful (II) (chemical formula weight = 92.73 Aldrich) 0.055-mol cobalt hydroxide (II) (chemical formula weight = 92.95 Aldrich) Mixed polish was added and carried out for further 15 - 20 minutes, and the powder of homogeneity was generated. The acetone (30ml) was added to this powder, and after mixing by the spatula and making it the shape of a paste, it put into the crucible of aluminum and heat-treated. In air, this powder collected the patterns which carried out diffraction through the X-ray on it, after being heat-treated at 750 degrees C for 2 hours.

[0082] In the procedure of said example, the negative electrode of a lithium secondary battery was formed and the engine performance was tested. The stability of the pattern which carried out diffraction through the X-ray of the matter, and cycling is shown in drawing 7 and drawing 8 . The pattern which carried out diffraction through the X-ray of drawing 7 shows the physical properties of the single gestalt which has the crystal structure, and it is the same as that of the matter manufactured in the parenchyma top example 1. This matter shows the very good cycling stability of about 0.08%/a cycle.

[0083] By the pure matter of matter this invention of this invention by which example 5 magnesium level differs The presentation of a chemical formula (1), and Li_{1.03}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_{2.2}, Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.10} and Li_{1.0}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2} Formation of the gestalt which it has being proper -- chemistry -- count -- a top -- an amount -- having -- a compound -- LiOH -- nickel -- (- OH --) -- two -- Co -- (- OH --) -- two -- Mg -- (- OH --) -- two It is used and completed. Those compounds are made in a furnace by being heated under 750 degrees C for 5 to 10 hours, after grinding and mixing with a pestle by **. After especially a furnace (Lind berg Model 51524 box furnace) is heated to 2 degree-C/min. 750 degree C and is held at the temperature (750 degrees C) for 10 hours, it is cooled to whenever [room air temperature] by 2 degrees C / min. In a furnace, the stationary air is used at the time of heating. Powder is fixed on the crucible of the aluminum oxide in a furnace (aluminum oxide), and is heat-treated.

[0084] Matter [Mg / Mg and / 0.05] 0.03 And Mg0.1 The pattern by which diffraction was carried out through the X-ray is respectively shown in drawing 9 (a), drawing 9 (b), and drawing 9 (c), and shows the property as pure gestalt matter within the R-3m array of rhombohedron. As for the character of the pure gestalt of the matter, a divalent magnesium cation occupies not the crystal lattice of a lithium but the crystal lattice of transition metals. that is because equality of the number of crystal lattices of a lithium is carried out to nickel, cobalt, and the sum of that of magnesium and it is.

[0085] The same process as generation of the now above-mentioned pure gestalt matter is used for the composition of the lithium nickel cobalt oxide matter doped with three kinds of different magnesium which has the presentation of the above-mentioned general chemistry type (II) by this invention. The difference of three sorts of compounds is related with the contents of magnesium, and is a chisel. The amounts of a different reactant used to generate the nominal presentation (nominalcomposition) of these matter and each matter are enumerated to the following table 3.

[0086]

[Table 3]

活性物質の公称組成	Li-ハイドロ オキサイド (モル)	Ni-アセ テート (モル)	Co-アセ テート (モル)	Mg-ハイド ロオキサイド (モル)
LiNi _{0.75} Co _{0.25} Mg _{0.03} O _{p1} *	0.1	0.075	0.025	0.005
LiNi _{0.75} Co _{0.25} Mg _{0.1} O _{p2} *	0.1	0.075	0.025	0.01
LiNi _{0.75} Co _{0.25} Mg _{0.2} O _{p3} *	0.1	0.075	0.025	0.02

* 2.05 ≤ p1 ≤ 2.1 ; 2.10 ≤ p2 ≤ 2.2 ; および 2.20 ≤ p3 ≤ 2.4

[0087] The pattern shown by the diffraction of the X-ray of each matter shown in Table 3 is the same as that of it of the matter generated in the example 1 with the two properties of the single gestalt matter. The amount of specific volume in the case of exceeding the discharge - recharge cycle of 30 of these three sorts of matter is shown in drawing 10 . The capacity of the matter is reduced according to the increment in the content of magnesium. However, the stability of cycling is maintained. Although it is shown that the stability of drawing 10 of capacity improves according to the increment in the content of magnesium, it is the increment in the content of magnesium and the absolute value of capacity is reduced. When phasing of the capacity per 1 cycle is 0.1% when the ratio of magnesium is 0.05 or 0.1, and the ratio on chemistry count of magnesium is 0.2, phasing of capacity is only 0.04% per 1 cycle.

[0088] Property-ized Peled et al of the matter by this invention which furthermore progressed In the United States patent number 5,591,543 of publication, they are Li_{1-x}Q_x/2 ZO_m. The group of the composed lithium ion negative-electrode matter was exhibited. In it, Z is the transition metals selected from cobalt, nickel, magnesium, iron, vanadium, etc., and Q is a periodic table II group's element selected from calcium, magnesium, strontium, and barium, and m takes the value of 2 or 2.5 with the identity of Z. The artificer of a patent of the United States patent number 5,591,543 is Li_{1-x}Q_x / 2 ZO₂. Some divalent cations in the matter occupy the lithium crystal lattice in a crystal lattice, and some divalent cations are carried in the matter in the form of oxide and carbonate, and in case it is cycling of a cell, it is interpreting [acting the drying agent of the electrolytic solution, and].

[0089] The unique property of the matter by this invention becomes clear immediately from the configuration of the

different atom compared with the matter of a patent of the United States patent number 5,591,543. Moreover, although all or some periodic table II group additives occupy the crystal lattice of the transition-metals layer in the matter by this invention, according to explanation of the artificer of a patent of the United States patent number 5,591,543, the additive of the patent matter occupies the crystal lattice of a lithium layer. This invention person does not have phasing with the remarkable matter, and it was shown that it can charge to 4.4V. It is only that the matter of a patent of the United States patent number 5,591,543 can carry out a cycle to 4.2V. This difference of 0.2V is remarkable. If it becomes what, the difference of 0.2V makes the difference of the amount of specific volume of 30 mAh/g produce, and a higher capacity and a higher electrical potential difference mean the energy density of the practical higher matter, for example. The result is remarkable also although it is called the small improvement in 10 mAh/g. In the case of the compound which carried out stratification, the curve of electrical-potential-difference pair charge is comparison top flatness in a curved high electrical-potential-difference edge typically. And in improvement to 30 mAh/g, this invention is finished at least.

[0090] The matter by this invention has a pure gestalt on parenchyma again. A periodic-table II group's metallic oxide or the impurity of carbonate is mixed in the matter by patent of the United States patent number 5,591,543 against it, and according to explanation of the artificer, the cycling action of the matter is regarded as the appropriate sake of the desiccation result of the electrolytic solution by the impurity. This invention persons conclude that existence of oxide and a carbonate gestalt is not required for achievement of the improvement in a recycle object of the active substance of this invention. Instead of it, it is sure of the stability on the structure of the gestalt of the active substance of this invention about the property on the electrochemistry of the matter. This invention persons make comment [have / compared with the latter / the former / far remarkable improvement] again as compared with them of a patent of phasing of the capacity of the matter, and capacity by this invention of the United States patent number 5,591,543.

[0091] As a result of the following examples' 6-10 comparing the matter by this invention, and the matter open to a patent of the United States patent number 5,591,543, it checked that there was a difference like the above.

[0092] Compound Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.10} by example 6 this invention, and Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_{2.2} After being compounded using the process of a solid state, it was analyzed chemically (setting to Galbraith Labs Inc), and the number of mols of the oxygen in the matter, nickel, cobalt, and magnesium was determined. Before analyzing, each compound was dried at 150 degrees C under the vacuum for 3 hours. The results of analysis were enumerated to the following table 4. Table 4 has pointed out that the number of the crystal lattices of the oxygen in each compound is generally equal the twice of the sum of the number of crystal lattices of nickel, cobalt, and magnesium. It is Li_{1+x}nickel_{1-y}Mg_xNi_yO₂ (1+x) of this invention of a parenchyma top and the whole periodic table II group now. The cation added to the matter checked occupying not the crystal lattice of a lithium but the crystal lattice of transition metals.

[0093]

[Table 4]

合成の目的とする組成	組成の分析結果(重量%)	分析の示唆する化学式
Li _{1.05} Ni _{0.75} Co _{0.25} Mg _{0.05} O _{2.10}	リチウム 6.98%	Li _{1.05} (NiCo) _{1.00} Mg _{0.045} O _{2.05}
	ニッケル 43.90%	
	コバルト 14.68%	
	マグネシウム 1.09%	
Li _{1.10} Ni _{0.75} Mg _{0.10} O _{2.2}	リチウム 6.91%	Li _{1.05} (NiCo) _{1.00} Mg _{0.045} O _{2.10}
	ニッケル 43.70%	
	コバルト 14.18%	
	マグネシウム 2.19%	

[0094] Matter Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.10} by example 7 charge and discharge curve this invention, and Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_{2.2} Charge and a discharge curve are shown in drawing 11. Current density A/cm² of 10 micro This curve was obtained by the fixed current and the test cycle between 3.1 to 4.4V. Since the current value is small, as shown in the following formula, the electrical potential difference measured with the electrometer must be close to an open-circuit electrical potential difference. That is, when very small, as the electric resistance I of the current R= matter which passes along the V_{detected}=V_{open}circuit+IR= matter shows V_{detected}=V_{open}circuit drawing 11, according to the increment in the amount of magnesium, a voltage level becomes large also with the content (shown in the X-axis) of the same lithium. The oxidation state of the cation of transition metals increases by increasing the divalent cation added in this invention matter so that the measured electrical potential difference may reflect this relation (V 3.8 when [for example,] it exists in nickel3+LiNi nickel4+ it is NiO₂ when it exists in inside 4.5 V). The oxidation

state of transition metals increases, only when a divalent cation occupies the crystal lattice of transition metals. Therefore, it is matter $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{My Nx O}_2(1+x)$ of this invention that it can check further by this drawing 11. An inner divalent cation is occupying the crystal lattice of transition metals.

[0095] Matter $\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2.06$ by content this invention of the divalent cation in a negative electrode before and behind example 8 cycling, $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2.10$, And the content of the magnesium in the negative electrode formed from $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2.20$ cycling order -- energy dispersion spectral-analysis method (energy disperdive spectroscoopy, EDX) The magnesium content of a test, the negative electrode before cycling, and the negative electrode tested in other 30 cyclings (30 charge and discharge) is measured and determined. The result of EDX is shown in Table 5. The loss of a magnesium content was hardly accepted in the negative electrode with which it was doped after cycling. Such a result suggests not losing a periodic table II group's element in cycling. In contrast, the matter of a patent of the United States patent number 5,591,543 is alkaline earth carbonate (alkaline earth carbonate) which a periodic-table II group's element dissolved into cycling. In the form of oxide, there is a property of the operation mode of disappearing in the electrolytic solution.

[0096]

[Table 5]

組成	測定の時期	ED Xの結果 (原子%)
$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$	サイクリングの前	Mg:4.47% Co:23.45% Ni:72.07%
	サイクリングの後	Mg:5.02% Co:23.58% Ni:71.40%
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$	サイクリングの前	Mg:8.98% Co:24.06% Ni:66.97%
	サイクリングの後	Mg:7.81% Co:23.50% Ni:68.69%
$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$	サイクリングの前	Mg:12.89% Co:22.24% Ni:64.87%
	サイクリングの後	Mg:12.53% Co:21.54% Ni:65.93%

[0097] The magnesium content in the electrolytic solution before and behind cycling of the rechargeable battery which used the negative-electrode matter enumerated to the divalent cation content table 5 in the electrolytic solution before and behind example 9 cycling (LiPF6 of 11.49% weight ratio, dimethyl carbonate of 29.39% weight ratio, and ethylene carbonate of 59.11% weight ratio) is measured to ppm level with a method of chemical analysis. The result is shown in Table 6. In the negative electrode itself, the difference of the magnesium content in the electrolytic solution can hardly be accepted after cycling. The result of having tested the electrode after 30 cycles is also ****. By this result, it is matter $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{My Nx O}_2(1+x)$. The inner transition-metals crystal lattice was occupied with magnesium and other divalent cations among cycling, and it was checked that it is not extracted from a negative electrode to the electrolytic solution.

[0098]

[Table 6]

被テスト負極の組成	電解液内のマグネシウム含量 (ppm)
元来の電解液	5.7
30サイクル後の電解液	
$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$ 負極	7.9
30サイクル後の電解液	
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 負極	7.3
30サイクル後の電解液	
$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$ 負極	7.1

[0099] As shown in Table 6, although an increment slight to the magnesium content of the electrolytic solution is seen, if it does not originate in the negative-electrode matter, it will be believed after cycling. It is not thought related to improvement in the recycle nature of the tested matter that excessive magnesium exists in it in the electrolytic solution among cycling. First, if the original (initial) magnesium content in the electrolytic solution does not have addition of a divalent cation, it cannot remove the phasing property of the matter. Next, the increment in the magnesium content by the negative-electrode matter from the start is size on parenchyma from the increment in the small amount measured by the chemical analysis. for example, $\text{Li}_{1.0}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.025}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2.22$ a case -- a test cell -- having used it -- the electrolytic solution -- weight was 1.0753g and the weight of a negative electrode was 0.0112g. The weight of the

magnesium in 4.7883×10^3 g and an active substance of the weight of the activity physical properties in a negative electrode should be about 1.1025×10^3 g. Supposing all of magnesium sink in in the electrolytic solution, the weight of the magnesium measured should be set to about 102.53 ppm (1.1025×10^{-4} g/ 1.0753 g). The weight difference in the electrolytic solution of the magnesium before and behind cycling is 1.4 ppm slightly, and they are about 1% of all the magnesium contents of the negative-electrode matter. so, the magnesium which moves from a negative electrode to the electrolytic solution among cycling -- there is also nothing -- it is same.

[0100] The increment in the slight magnesium with which this invention persons were measured believes with what is within the limits of a test error. If the increment in the magnesium in the electrolytic solution does not depend all on a test error, the source (source) of excessive magnesium will be a part for the structured division of the cel probably assembled. The detergent containing one sort or the magnesium compound beyond it washes it for reuse.

[0101] As explained to the patent proposal of the United States patent number 5,591,543, the artificers of this proposal believe that that the compound of a periodic table II group element dissolves into the electrolytic solution during charge raises the cycling action of the matter exhibited by the patent. The above-mentioned result has change of the magnesium content in the cel by this invention which carried out the repetitive cycle within the limits of an experiment error, and shows that it is not for a divalent cation to secede from a negative electrode and to dissolve in the electrolytic solution. So, the improvement in the capacity of the matter of this invention is not for the dissolution of group ion, and it will be rather based on the stability on structure with which the matter of this invention was strengthened.

[0102] The weight loss of the ** term matter in TGA analysis heat treatment of an example 10 weight loss is used for the crystal lattice of this invention matter deciding the amount of the location occupied by the divalent cation. In this invention, if magnesium ion occupies the crystal lattice of nickel or cobalt, based on theoretical atomic crystal grid ratio Li:nickel(or Co):O=1:1:2, the oxygen on chemistry count will become twice the sums, such as nickel, cobalt, and magnesium, and will become twice a lithium. On the other hand, if the cation of magnesium occupies the crystal lattice of a lithium, the oxygen on chemistry count will become only the sum of nickel and cobalt like a patent of the United States patent number 5,591,543. According to the patent of the United States patent number 5,591,543 in the reason, the amount of a lithium must be permuted by the divalent cation based on the balance of charge. That is because two lithium ions are permuted by divalent cation like one magnesium. If nickel:Co:Mg=0.75:0.25:0.1, when all magnesium cations are located in the crystal lattice of nickel (or cobalt) as a case on explanation, a chemical formula is $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$. It becomes. Supposing all magnesium cations occupy a lithium crystal lattice corresponding to it, it is based on crystal-lattice ratio charge balance, and it is proper chemical formula $\text{Li}_{\alpha}\text{agNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$. It becomes. So, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, nickel (OH)₂, and Co₂ (OH) And Mg₂ (OH) A solid state method is chemical formula $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ which this invention proposes as a compound at the time of initiation. It should become effective. A solid state method is the compound and compound $\text{Li}_{0.80}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ of a patent of the United States patent number 5,591,543 again. It is magnesium of 0.1 in the molar fraction of the atom of the divalent cation dopant of the latter compound which should present the difference in the structure of a between.

[0103] Generating of a theoretical weight loss while compounding two sorts of compounds is calculated by the following approach. $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ receiving -- it -- one -- a mol -- compounding -- for -- the theory -- a top -- for example, -- 1.1 -- a mol -- $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -- two -- O -- 0.75 -- a mol -- nickel -- (OH) -- two -- 0.25 -- a mol -- Co -- (OH) -- two And 0.1-mol Mg (OH)₂ It needs. namely, $1.1\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}+0.75\text{nickel(OH)}_2+0.25\text{Co(OH)}_2+0.1\text{Mg(OH)}_2$ + heat treatment-Li_{0.80}nickel_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O₂ -- at the reaction, at the time of initiation, 144.78g of matter should estimate 28.16% of weight loss on the theory and count, and it should have a 104.015g product.

[0104] Li_{0.80}nickel_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O₂ receiving -- the same reaction 0.1O₂, i.e., $0.8\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}+0.75\text{nickel(OH)}_2+0.25\text{Co(OH)}_2+0.1\text{Mg(OH)}_2$ + heat treatment-Li_{0.80}nickel_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O₂ -- the matter generates 96.302g synthetic compounds theoretically in this case at the time of 132.188g initiation, and the weight loss on count becomes 27.15%.

[0105] The two above-mentioned reactions were carried out in the laboratory, and plotted the weight loss of operation measured by theory-of-heat-gravimetric analysis (TGA) to drawing 12 . All actually produced weight change was adjusted and enumerated to the following table 7 between the compound at the time of initiation, and the product at the time of last.

[0106]

[Table 7]

推薦される 化学式	開始時化合物 の重量 (mg)	生成物の最終重 量 (mg)	観察による重量 の変化 (%)	計算による重量 変化 (%)
LiNi CoMgO	19. 664	14. 1479	28. 05	28. 16
LiNi CoMgO	18. 7807	13. 6665	27. 23	27. 15

[0107] The result depended on TGA enumerated to Table 7 is matter Li1.10nickel0.75Co0.25Mg 0.1O2.2 of this invention. The accuracy of a chemical formula was affirmed. TGA analysis is Li0.80nickel0.75Co0.25Mg 0.1O2 of a patent of Li1.10nickel0.75Co0.25Mg 0.1O2.2 of this invention, and the United States patent number 5,591,543 by measurement of the weight loss from which it differs under heat treatment again. It searched for the difference in the structure between both matter without the doubt. By checking the chemical formula of the matter, the location of the difference in a weight loss or the divalent cation of the matter can also be checked. And the location of a divalent cation was also influenced by the amount of the lithium added as matter at the time of initiation by TGA analysis, consequently the difference in the structure between both the matter by patent of this invention and the United States patent number 5,591,543 was ensured.

[0108] The graph of drawing 13 shows the engine performance on the electrochemistry of matter Li1.03nickel0.75Co0.25Mg 0.03O2.06 examined in the comparison example 5 of the example 11 electrochemistry engine performance, Li1.05nickel0.75Co0.25Mg 0.05O2.10, and Li1.10nickel0.75Co0.25Mg 0.1O2.20. Three kinds of matter shows very good recycle nature and a high capacity (150 or more mAh/g).

[0109] example 12Li1.15NiMg 0.15O2.3 composition and an electrochemistry property -- solid state processing of the former as mentioned above -- the time of initiation -- matter LiOH-H2 O and nickel (OH)2 Mg (OH)2 It was used for compounding the matter of this invention from chemistry computational complexity. After being ground and mixed with the matter, pestle, and earthenware mortar at the time of initiation, it is heated at 800 degrees C in the air in a furnace on alumina crucible for 10 hours.

[0110] The electrochemistry property of this matter is indicated to be drawing 14 to 15. The function of the number of capacity cycles of the matter showed drawing 14 . According to this drawing, phasing of the matter is not carried out in 30 cycles to begin. It cannot be said as a phenomenon normal as LiNiO2 non-doped (namely, LiNiO2 without a periodic table II group's element). Matter LiNiO2 which had a periodic table II group's element added LiNiO2 which does not have it added In order to search for the difference between both, dQ/dV of drawing 15 and each matter of 16 was shown as a function of V (potential of a cel). At drawing 15 , it is this invention matter Li1.15NiMg 0.15O2.3. It is the matter LiNiO2 which is not doped [which it expressed the thing of the matter in cycling which no change of a gestalt is in any way, and was shown in drawing 16 by showing the curve of the dQ/dV pair V]. Among cycling, if it contrasts with gestalt change taking place, it will turn out that there is a difference remarkable among both.

[0111] Example 13Li1.10nickel0.75Co0.25Mg 0.10O2.2 Matter Li1.10nickel0.75Co0.25Mg 0.10O2.2 of electrochemistry engine-performance this invention The test cell which the electrochemistry cel containing a negative electrode, Cork, or a lithium positive electrode consists of with the above-mentioned procedure and which consisted of this method was tested under several sorts of following different experiment conditions.

[0112] It is the test cell which contained the Cork positive electrode by the 1st test among 3.1 to 4.4V Current density 0.5 mA/cm2 50 cycles were tested. The capacity of a cel was plotted with the function of the number of cycles to drawing 17 . The drawing shows the ***** of the life of the electrochemistry cel containing the matter of this invention.

[0113] It is the test cell which contained the lithium positive electrode by the 2nd test among 3.1 to 4.6V Current density 0.5 mA/cm2 50 cycles were tested. The capacity of a cel was plotted as a function of the number of cycles to drawing 18 . the time of the cycle of the cel in which the drawing contained the matter of this invention being carried out by the high voltage -- **** -- it is few or having the best electrical-potential-difference endurance is completely shown without phasing.

[0114] It is the test cell which contained the lithium positive electrode by the 3rd test among 3.1 to 4.4V 2.0 mA/cm2 100 cycles were tested. The capacity of a cel was plotted as a function of the number of cycles to drawing 19 . Even when the cycle of the cel in which the drawing contained the matter of this invention is carried out to ultra with high current density, it shows that good recycle nature is maintainable. A test cell can charge or discharge completely in 15 - 20 minutes. It is generally equivalent to C-rate of 4C. Generally such high performance cannot be easily accompanied

by high capacity and good recycle nature with such unusually high current density. So, the group of the matter by this invention carries out a lithium cell, and if much more possible, it closes the application to an automobile.

[0115] Chemical formula $\text{Li}_{1+x} \text{nickel}_{1-y} \text{Mg}_{\text{N}_x} \text{O}_2$ ($1+x$) (formula I) usual in the above-mentioned example checked the effective thing to one group of the matter of this invention. In addition, as for the above-mentioned example, it checked that the divalent cation in the conclusion on this invention persons' theory, i.e., a specific group's (formula I) matter, occupied the crystal lattice in the transition metals of the crystal lattice of the matter, and it was different from the matter of a patent of the United States patent number 5,591,543 in a chemical formula, structure, and an electrochemistry property etc.

[0116] The 2nd group of this invention matter who has chemical formula $\text{Li}_1 \text{nickel}_{1-y} \text{Mg}_{\text{N}_x} \text{Op}$ (formula II) differs also from matter $\text{Li}_{1-y} \text{Q}_{x/2} \text{Z}_{\text{Om}}$ of a patent of the United States patent number 5,591,543 again (formula III). The chemical composition represented with three chemical formulas also differs. Formula I -- setting -- the number of lithium atoms -- nickel and "M" -- the sum of the atomic number of transition metals and an "N" periodic table II group -- a phase -- it is equal. In a formula, the atomic number of the "N" periodic table II group to whom the number of lithium atoms spreads a phase etc. on the sum of the atomic number of nickel and "M" transition metals is the independent parameter. In Formula III, there are few lithium atoms always than the number of "Z" transition-metals atoms (Z is nickel, cobalt, manganese, two pieces, or the combination beyond it), and it depends for the number of "Q" periodic-table II group A atoms on the number of lithium atoms.

[0117] To the electrochemistry property of the above-mentioned matter, the matter of Formula I usually shows the best engine performance, and the matter of Formula II ranks second to it. As shown in drawing 20, for example, the matter (it has presentation Liexpressed with -O- and -**-, respectively $1.10\text{nickel}0.75\text{Co}0.25\text{Mg}0.10\text{O}_2.2$, and $\text{Li}_1\text{nickel}0.75\text{Co}0.25\text{Mg}0.10\text{Op}$ ($2.1 \leq p \leq 2.2$)) of the formulas I and II of this invention Compared with the matter (it has presentation $\text{Li}_0.8 \text{nickel}0.75\text{Co}0.25\text{Mg}0.10\text{O}_2.0$) of Formula III in a patent of the United States patent number 5,591,543, improvement remarkable in the amount of specific volume is accepted.

[0118] The locations occupied by the divalent cation also differ within the matter of Formulas I, II, and III. For example, in Formula I, the number of oxygen crystal lattices is twice the number of lithium crystal lattices, and is twice the sum of the crystal lattice of a nickel + "M" transition-metals + "N" periodic table II group element. In Formula III, the number of oxygen crystal lattices is twice the sum of the crystal lattice of nickel + "M" transition metals. The lithium crystal lattice in Formula III is occupied by the vacant lattice of crystal-lattice $+X/2$ of the "N" periodic table II group atom of lithium $+X/2$ of $(1-x)$ (empty lattice). In Formula II, the number of oxygen crystal lattices is not correctly presumed from a nominal chemical formula (nominal formula). The number of oxygen crystal lattices will be $2(1+(X/2))$, if it presumes, and $X/2$ of "N" periodic-table II groups' cation occupies a lithium crystal lattice and $X/2$ of periodic-table II groups' cation occupies a transition-metals crystal lattice, respectively. Or the number of oxygen crystal lattices will be set to $2(1+X)$, if all periodic-table II groups' cation occupies a transition-metals crystal lattice and it leaves the lithium vacant lattice of X . Even if it makes it which case, $X/2$ of "N" periodic table II groups' cation occupies the crystal lattice of the transition-metals layer in the matter of Formula II at least. And the cycling property of the matter of Formula II is considered to be the result which a periodic table II group's cation fixes on a transition-metals crystal lattice by present pursuit.

[0119] Therefore, the matter limited by the formulas I and II of this invention is general formula $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y} \text{My}_{\text{N}_x} \text{Op}$. It is thought that it is contained in a single group's matter.

[0120] ;N as which M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum among a formula Magnesium, When; $0 \leq X \leq Z; 2(1+Z/2) \leq P \leq 2(1+Z); M$ chosen from calcium, strontium, barium, and zinc is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1; M$ is titanium, vanadium, chromium, or iron and $0 \leq y \leq 0.5; M$ is aluminum, When $y \leq 0.4; N$ is aluminum or calcium and $0 \leq Z \leq 0.25; N$ is strontium, zinc, or barium, It should not think that the example of a comparison of this invention matter of the $0 < Z \leq 0.1$ above and them of a patent of the United States patent number 5,591,543 is exhausted now, but it is believed among various matter that many remarkable differences exist in addition.

[0121]

[Effect of the Invention] Therefore, it added to the transition-metals crystal lattice in the transition-metals oxide which presents R-3m structure which carried out the stratification of the periodic-table II group element of the already restrained optimum dose and which lithiated, and this invention persons got the matter with the new cycling action and other useful new electrochemistry properties which improved. The above-mentioned example of the matter by this invention made magnesium the dopant of a divalent cation on the principle, and used nickel and cobalt as transition metals. Anyway, by the lithium of the optimum dose on chemistry count, and addition of transition metals, this divalent cation occupied the transition-metals crystal lattice in R-3m, and, as for the range of this invention, addition of these

divalent cation was taken into consideration again. Especially the interexchangeable property of magnesium, calcium, strontium, and barium is clear. Equivalent advantageous effectiveness is produced on the parenchyma which adds them to the matter of this invention. Titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum can also guess the compatibility transition metals and in principle. There is a compound of the United States patent number 5,264,201 as such a proof of compatibility.

[0122] Although many modification can be added about this invention if it knew well about the technique of this direction, it cannot deviate from the range and pneuma of this invention. Therefore, the claim written in addition is limited to neither the above-mentioned specific example nor other explanation, and the claim should summarize rather the description in which all patents of this invention are possible. It should be considered by it that the description acquired by the above-mentioned modification is also equivalent.

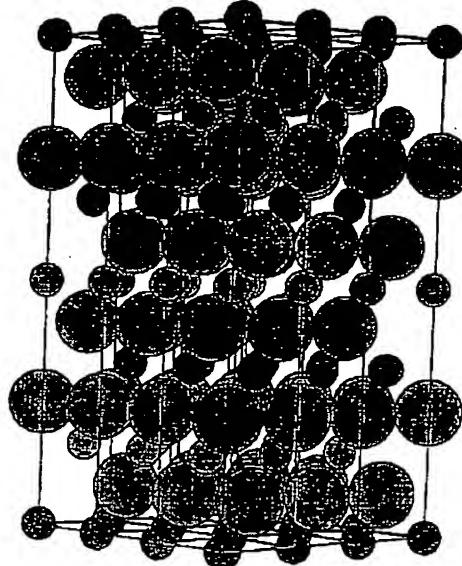
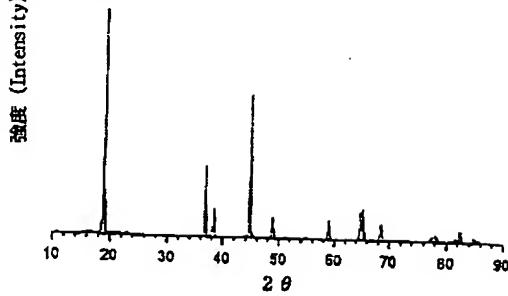
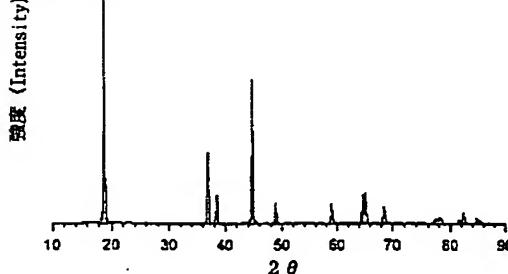
[Translation done.]

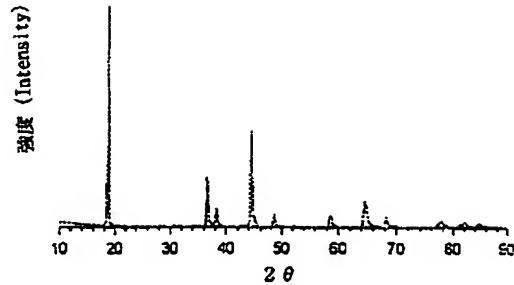
*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

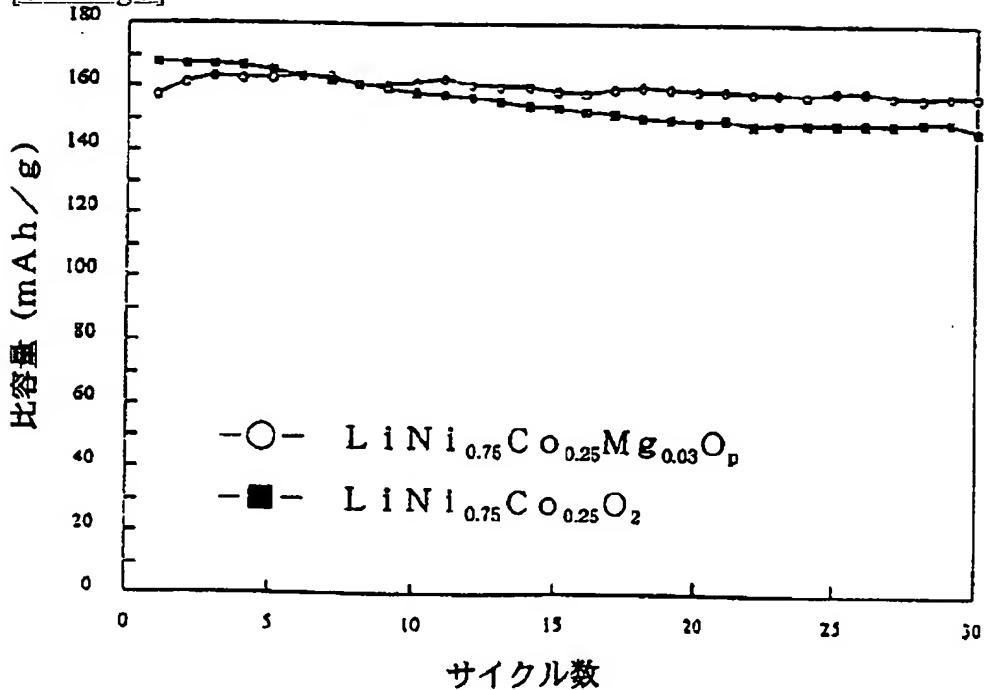
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

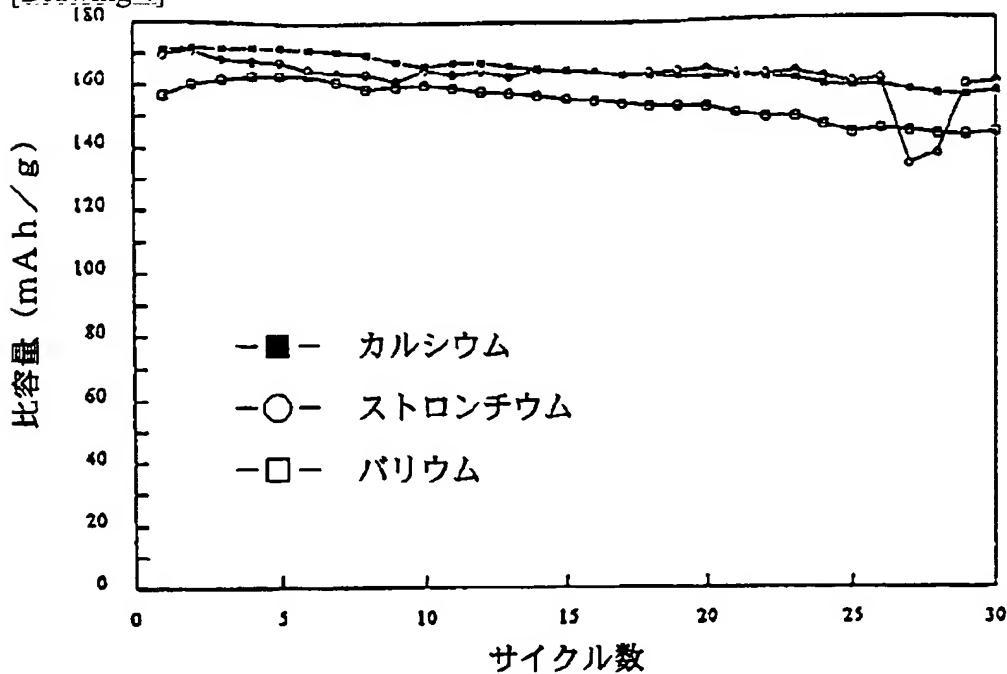
[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 5]****[Drawing 7]**



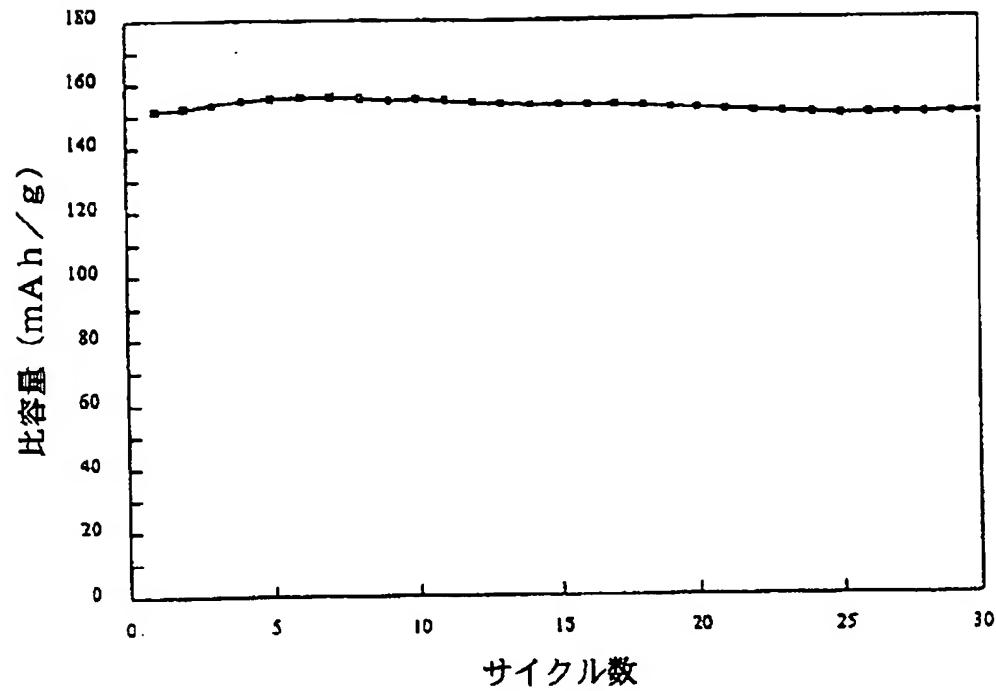
[Drawing 3]



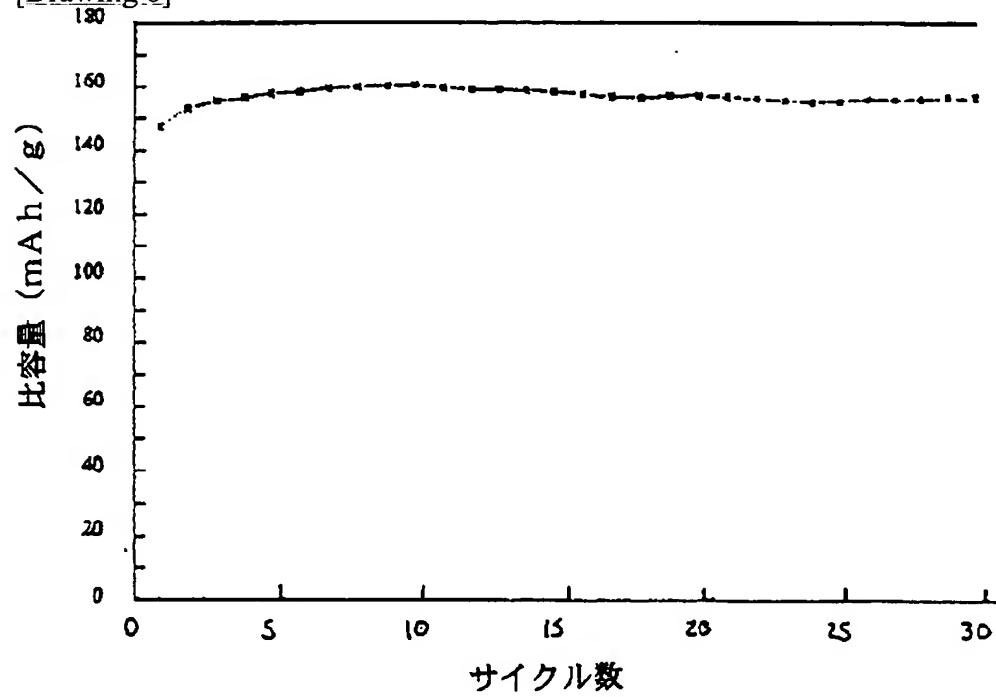
[Drawing 4]



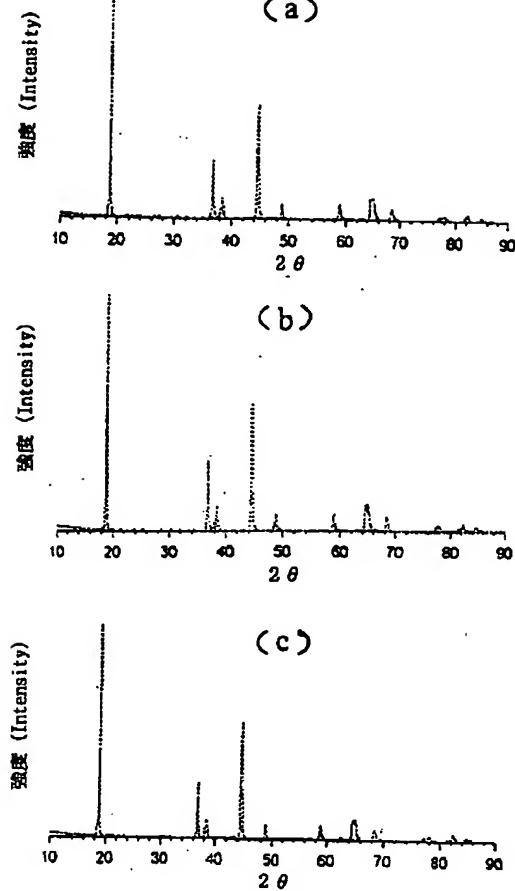
[Drawing 6]



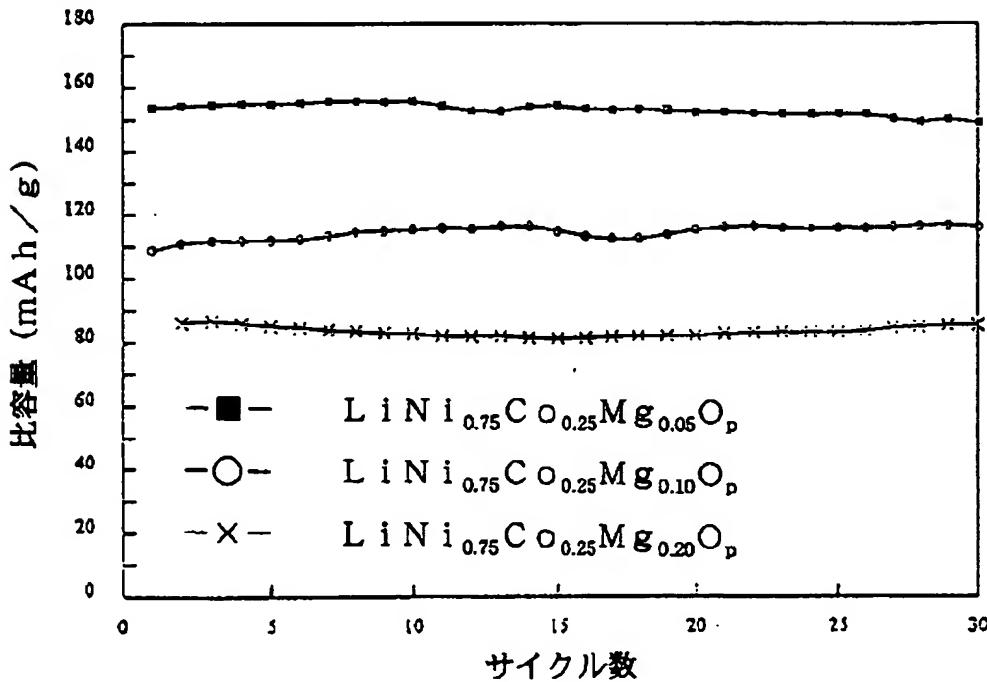
[Drawing 8]



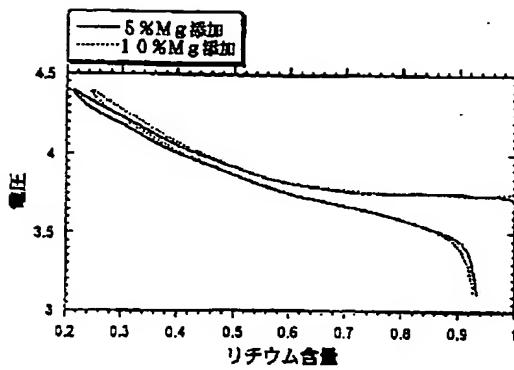
[Drawing 9]



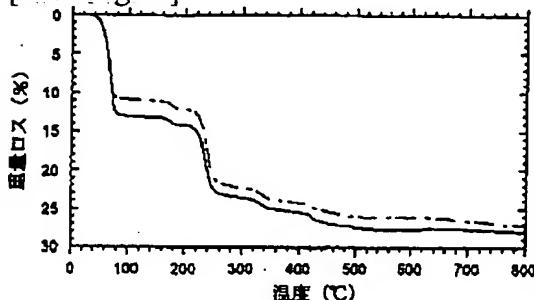
[Drawing 10]



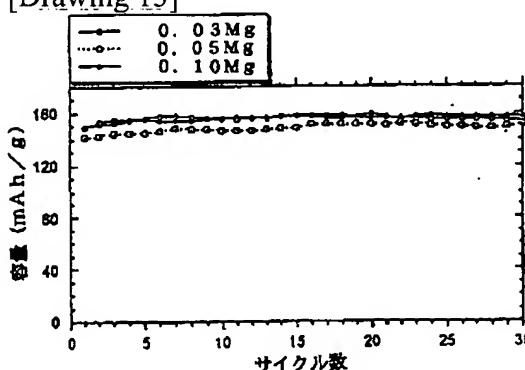
[Drawing_11]



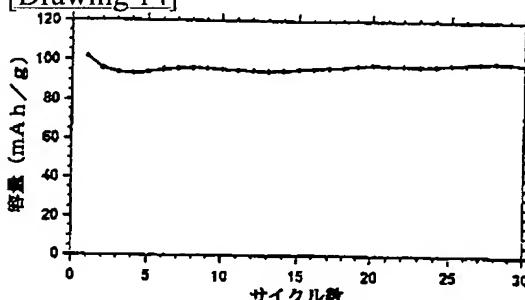
[Drawing 12]



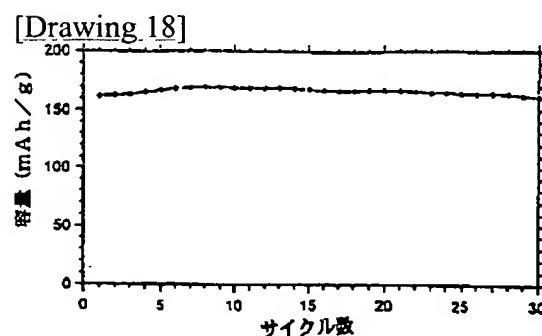
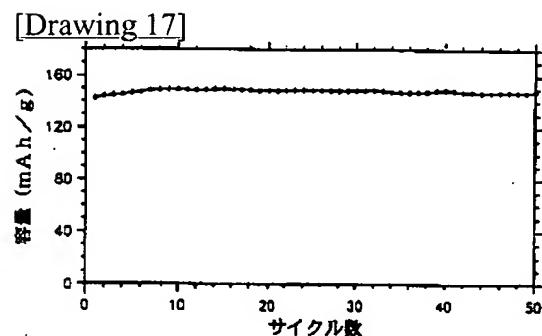
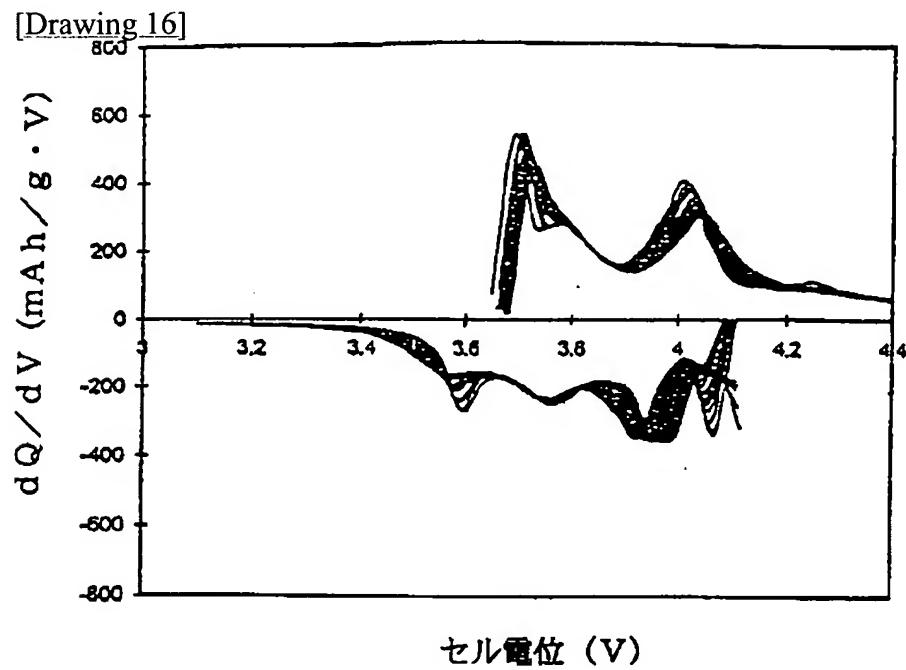
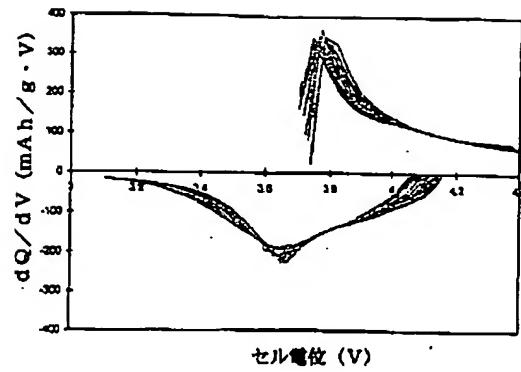
[Drawing 13]



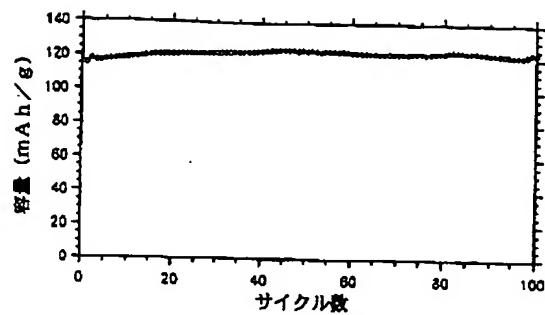
[Drawing 14]



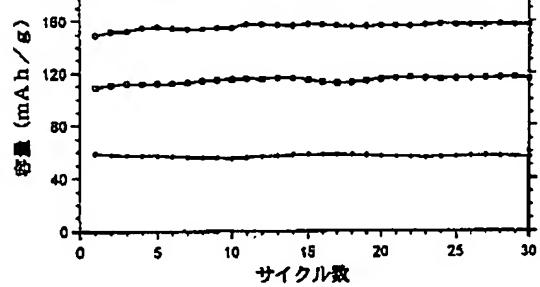
[Drawing 15]



[Drawing 19]



[Drawing 20]



[Translation done.]

特開平11-310416

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁹ 認別記号
 C 01 G 53/00
 C 04 B 35/495
 H 01 M 4/02
 4/58
 10/40

F I
 C 01 G 53/00 A
 H 01 M 4/02 D
 4/58
 10/40 Z
 C 04 B 35/00 J

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平10-116703

(22)出願日 平成10年(1998)4月27日

(71)出願人 598055828
 カーネギー メロン ユニバーシティ
 Carnegie Mellon University
 アメリカ合衆国、ペンシルバニア州15213,
 ピッツバーグ、フォップスアベニュー5000
 (72)発明者 ブラシャント クムタ
 アメリカ合衆国、ペンシルバニア州15213,
 ピッツバーグ、#41、ペイヤードロード4
 (74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の負極物質

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 リチウム負極物質を有する二次電池のサイク
リング安定度、高い耐充電電圧、高いエネルギー密度を
有するリチウムイオン二次電池負極物質。

【解決手段】 菱面体のR-3m結晶構造を有するリチ
ウム化した遷移金属酸化物質に、選定した2価正イオン
を適量添加し、全部あるいは一部分の2価正イオンに、
遷移金属原子層の結晶構造内の結晶格子を占有せしめ
る。リチウム化した遷移金属酸化物はリチウムイオン二
次セルの負極物質として使用できる。その物質は、それ
だけに限られないが、 $L_{i_{1+x}}N_{i_{1+y}}M_yN_xO_{2(1+x)}$ と $L_{i_1}N_{i_{1-y}}M_yN_xO_p$ を含む、その中、
遷移金属は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、
鉄、コバルトおよびアルミニウムから選定する。Nは周
期律表II族の元素で、マグネシウム、カルシウム、スト
ロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選定する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム、酸素および少なくとも1つの遷移金属を含み、さらに結晶性物質(crystalline material)の原子層内にある、主に前記遷移金属原子が占有すべき結晶格子を占める2価の正イオンを含むことを特徴とする結晶性物質(crystalline material)。

【請求項2】 前記結晶性物質は、前記2価の正イオンが存在しないときは、主として単一形態のR-3m結晶構造を有することを特徴とする請求項1に記載の結晶性物質。

【請求項3】 前記リチウムの一部分は、可逆に前記結晶構造から除去できることを特徴とする請求項2に記載の結晶性物質。

【請求項4】 前記遷移金属層内にある前記2価の正イオンは、物質内の遷移金属イオンの酸化状態を促進することを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項5】 前記2価の正イオンの存在する比率は、主に遷移金属原子によって占有される物質の結晶層内にある原子の全数をもとにした1～25%であることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項6】 前記比率は、3～15%の原子数比であることを特徴とする請求項5に記載の結晶性物質。

【請求項7】 前記2価の正イオンは、1つあるいは1つ以上の周期律表II族の元素のイオンであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項8】 前記周期律表II族の元素は、アルカリ土類金属元素と亜鉛であることを特徴とする請求項7に記載の結晶性物質。

【請求項9】 前記アルカリ土類金属元素は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムであることを特徴とする請求項8に記載の結晶性物質。

【請求項10】 前記遷移金属は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムの中から1つあるいは1つ以上を選んだものであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項11】 組成 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{N}_z \text{O}_p$ を有し、該組成中、

Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；

$0 \leq x \leq z$ ；

$2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$ ；

Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；

Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.25$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、亜鉛またはバリウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項1に記載の結晶性物質。

【請求項12】 組成 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{N}_x \text{O}_{2(1+x)}$ を有し、該組成中、

Mは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項11に記載の結晶性物質。

【請求項13】 組成 $\text{Li}_1 \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{N}_x \text{O}_p$ を有し、該組成中、

Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、そして $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$ ；であることを特徴とする請求項12に記載の結晶性物質。

【請求項14】 請求項1に記載の物質を含む負極であることを特徴とする電気化学セルの負極。

【請求項15】 請求項11に記載の物質を含むことを特徴とする請求項14に記載の負極。

【請求項16】 請求項12に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極。

【請求項17】 請求項13に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極。

【請求項18】 請求項14に記載の構成を有する負極と、前記負極と相溶する正極と、前記正極と相溶する電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次セル。

【請求項19】 請求項15に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セル。

【請求項20】 請求項16に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セル。

【請求項21】 請求項17に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セル。

【請求項22】 その製造プロセスにおいて、

a. 少なくともある量のリチウムを含む物質、ある量の遷移金属を含む物質、およびある量の少なくとも1つの

周期律表II族元素の原子を含む物質を結合させて、これにより均一な固体を生成する手順と、

b. 前記均一な固体を熱処理し、もって前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む活性結晶リチウム遷移金属酸化物質を生成し、前記活性物質内に前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の前記原子に、前記活性物質の結晶層内の遷移金属原子が主に占めていた結晶格子を占有せしむるよう、前記の量を選定するなどの手順を含むことを特徴とするリチウム遷移金属酸化物結晶性物質の製造プロセス。

【請求項23】 前記の結合させる手順は、

- 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、
- 絶え間ない攪拌により、前記溶剤を前記均一な溶液から除去しながら、前記均一な溶液を乾燥させて、前記均一な固体を提供する手順と、を含む請求項22に記載のプロセス。

【請求項24】 前記の結合させる手順は、

- 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、
- 噴霧ノズルを通じて前記均一な溶液を室内にスプレーし、前記室内的温度を前記溶剤の乾燥温度以上に保持して前記溶剤を蒸発せしめて、粉末状の前記均一な固体を提供する手順と、を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセス。

【請求項25】 前記の結合させる手順中、前記リチウムを含有する物質とは水酸化リチウム(lithium hydroxide)を含む物質で、前記結合させる手順は、

- 前記の量の水酸化リチウムと前記の量の遷移金属を含む物質を、1つの有機溶剤に溶解し、リチウムを含む溶液を生成する手順と、
- 前記周期律表II族元素を含む物質の水溶液を準備する手順と、
- 前記水溶液と前記リチウムを含む溶液を共に混合する手順と、
- ゲル化が起こるまで前記混合物を放置してゲルを提供する手順と、
- 前記ゲルを乾燥させて前記均一な固体を得る手順と、

を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセス。

【請求項26】 前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物質は請求項11に記載の組成を有することを特徴とする請求項22に記載のプロセス。

【請求項27】 前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物質は請求項12に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセス。

【請求項28】 前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物

質は請求項13に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセス。

【請求項29】 その製造プロセスにおいて、請求項14に記載の組成を有する負極と、前記負極と相溶する正極、および前記負極と相溶する電解液からセルを構成することを特徴とするリチウムイオン二次セルの製造プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の負極物質の改良に関するものである。特に菱面体のR-3m結晶構造(rhombohedral R-3m crystal structure)を有し、少なくとも1種の周期律表II族に属する正イオンの添加によりドープされた、リチウム遷移金属酸化物負極物質に関するものである。本発明による負極物質は、一巡の放電と充電サイクルにおいて、高い容量と電圧に対する耐久性や抑制された比容量のフェージングを示すものである。

【0002】

【従来の技術】現今、ポータブルコンピューター、セラーラー式電話やポータブル電子器具の不断に増加する需要に対応するため、改良された再充電可能な電池の需要も増加の一途にある。再充電可能な電池はまた、二次電池と呼称され、基本的には負極と、正極と、負極と正極間に介在する液状電解質、あるいはその他の物質を含み、かつ負極と正極間に、イオンの移動を許容するものである。性能として再充電可能な電池に要求されるものは、高い容量、良好なサイクル性、および電圧に対する高い耐久性である。

【0003】充電可能な電池の容量は、mA h/gの単位で計測され、それは単位重量の物質が生成可能な電荷である。再充電可能な電池のサイクル性はまた“サイクル行為”あるいは“サイクル寿命”として知られ、一巡の放電一再充電サイクルコースにおいて、電池容量の減少、あるいはフェージング率に対する計測である。リサイクル性は特定された放電一再充電サイクルコースにおいて、減少した容量の平均パーセンテージとして代表されてもよい。高いサイクル性は、電池の可使用寿命に対する直接の判定であり、また、電池の生産と消費側の最終コストが高い場合、特に重要な性質となる。再充電可能な電池の電圧耐久性は代表的にボルトの単位で計測され負極物質構造の完璧を損傷しないで、電池が充電できる電圧の最高制限として代表される。それ故、比較的高い電圧耐久性を有する電池は、高い電圧まで充電された場合も、低い電圧に充電された場合も同様に良好な容量のフェージング性を発揮する。高い電圧まで充電された電池は、高い容量とエネルギー密度を产出できる故、より高い電圧耐久性は電池として望ましい。電池のエネルギー密度は、放電過程において、活性負極物質の単位重量が放出し得る、電池の正味の(net)エネルギーであ

る。正味のエネルギーは、物質の単位重量当たりの電圧と電荷の乗積として表現され、式； $E = (1/M) \int^V(q) dq$ で計算され、Nがストロンチウム、亜鉛またはバリウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.1$ とされる。上の式でMは、負極の活性物質の重量、Qは放電後の正味の電荷、そしてV(q)はqの関数として表された電圧である。高いエネルギー密度を含んだ一定重量の電池は、一定とした応用範囲ではより高いエネルギーを放出する故、高いエネルギー密度を有する方が望ましい。

【0004】再充電可能な電池の市場における漸次向上する商業上への要望として、既往の性質上の改善が挙げられ、それは現在の電池に勝る、実質上の利点となる。それ故、再充電可能な電池の負極物質に対する改善は、積極に続けられている。

【0005】再充電可能な電池の群(family)に属するリチウムイオン再充電可能な電池には、負極としてリチウム基の結晶性物質を含んでいる。負極物質の結晶格子はリチウムイオンに構造上の骨組(frame work)を提供する。リチウムイオンは負極の結晶の骨組内に挿入(インサート)したり、または脱離することができる。それ故、負極物質はリチウムイオン再充電可能な電池内においての、“活性”物質として見られる。充電中リチウムイオンは負極物質から移動され、正極内に堆積、あるいはインターラート(intercarate)する(正極の形態による)。放電中リチウムイオンは負極物質内に復帰、インターラートし、電池端子間の電気の流れを容易にする。充電と放電のサイクル中、活性物質を含む負極は、反応の可逆性を保持するため、如何なる構造上の顕著な変化も許されない。放電中反応の可逆性を許容し、またリチウムイオンが繰り返し負極物質内に復帰してインターラートできるのは、負極物質の結晶構造の安定によるものである。電池の性能は負極物質の成分によるところ甚大であることを知らねばならない。それはまた直接に電池の比容量、エネルギー密度、電流能力やリサイクル性に影響する。

【0006】リチウムイオン電池の群には、負極にリチウム遷移金属酸化物の成分よりなるものを含む。一般に負極物質として用いられるリチウム遷移金属酸化物にはリチウム・マンガン・オキサイド・スピネル(スピネル骨格構造のLiMn₂O₄)、リチウム・ニッケル・オキサイド(LiNiO₂)およびリチウム・コバルト・オキサイド(LiCoO₂)などがある。それら物質の全部は上掲のリチウムイオンの可逆性トランスマターにより作動する。放電のリサイクル中、リチウムイオンは負極より移動され、正極に堆積するか、またはインターラートし、負極の本来の構造を殆ど損なわない。放電中リチウムイオンは即刻負極に復帰してインターラートする。通常のリチウム遷移金属酸化物はリチウムに対して、高い電圧(3.8~4Vまで)を示し、また高いエネルギー密度を提供する。これは小さい分子量による

ためである。

【0007】表1にLiMn₂O₄、LiNiO₂およびLiCoO₂の負極物質のエネルギー密度を列挙した。正極にはコークを使用し、これはk. Brandt氏のSolid State Ionics 69 (1994)，第173~183頁より転載したものである。表1には同時に、リサイクル性、製造コストおよび一般の電池製造技術に通用される技術をもとにした、物質の合成の難易度などをもランクした。

【0008】

【表1】

物質	エネルギー密度 (Wh/kg)	リサイクル性	コスト	合成化の難易度
LiCoO ₂	276	良	高	易
LiNiO ₂	321	不良	中	難
LiMn ₂ O ₄	305	中	低	中

【0009】三種の物質の中、LiMn₂O₄とLiNiO₂は、明らかに製造コストが低く、環境汚染に対する衝撃もLiCoO₂に比べて軽い。しかしLiMn₂O₄とLiNiO₂のリサイクル行為の矛盾性は、今日これらの応用を制限する。もしLiMn₂O₄とLiNiO₂のリサイクル性が向上できれば、これら物質のリチウムイオン再充電可能な電池の負極物質として、LiCoO₂に代わる可能性がないとも云えない。

【0010】リチウム遷移金属酸化物から誘導された、リサイクル性の安定度を向上させる方法として、周期律表にあるこれら以外の元素を添加することである。ある例では、例えば、ドープされない化合物、LiMn₂O₄、LiNiO₂およびLiCoO₂の化学計算上の数字が示す結晶構造の変化は、その結果において物質の電気化学上の性質の向上が認められた。

【0011】R. J. Gummow et al. のSolid State Ionic (69), 第59~67頁に登載された“Improved Capacity Retention in Rechargeable 4v Lithium/Lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cell”に適量のリチウムをLiMn₂O₄に添加して、物質のサイクリング行為を向上させることを示唆している。この参考文献はまた、マグネシウムあるいは亜鉛をLiMn₂O₄中に添加して、一部分のマグネシウムの代理とすればサイクリング行為の向上をきたすとも示唆している。いずれにしても、物質のサイクリング性の安定度は向上するが、マグネシウムやジンクをドープしたLiMn₂O₄のスピネル(Spinel)物質の比容量は小さく、90~105mA h/gの範囲内にある。

【0012】米国特許番号5,264,201に公開された内容を全部ここに披露する。これによれば、向上されたサイクリング安定度を有する物質は式Li_xNi_{z-x-y}M_yOで代表され、その中xは約0.8と1.0間にあり、Mは1かまたは1以上のコバルト、鉄、チタ

ン (titanium)、マンガン (manganese)、クロム (chromium)、およびバナジウム (vanadium) で、 $y \leq 0.2$ 、但し、コバルトでは $y \leq 0.5$ であるとする。純粋な $L_i N_i O_2$ の場合、実質上純粋なリチウムと実質上純粋なニッケルの金属原子層は、交互に実質上の純粋な酸素層の間に積在する。化学計算上のリチウムが 0.1 より減少すると、ニッケル原子はリチウム原子層の中に混入して、リチウム原子のインターラーレーションの減退 (de intercalation) を差し止める。米国特許番号 5, 264, 201 の特許の発明者は、x を上記の範囲に保持すれば、ニッケル原子の量は実質上リチウムのデイ・インターラーレーションの能力を減少させる程には混入されないと示唆している。米国特許番号 5, 264, 201 の特許の示唆するところの異なった化学計算上の置換と調整は、ある程度純 $L_i N_i O_2$ 物質に勝る向上を呈示しているが、向上された物質は、未だ $L_i C_o O_2$ 物質のサイクリング性の安定度を提供する程には至らない。また、米国特許番号 5, 264, 201 の特許の物質も、信頼性に足りる頗著な電圧耐久性の性能を有していない。応用性に至ってはなおさらである。

【0013】米国特許番号 5, 591, 543 に公開された内容を全部ここに披露して参考に供しよう。それによれば、 $L_{1-x} Q_{x/2} Z O_m$ により合成されるリチウムイオン負極物質の群中、Z はコバルト、ニッケル、マンガン、鉄およびバナジウムなどから選択された 1 つの遷移金属で、Q は周期律表II族の元素群から選択された、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム (Strontium) およびバリウムなどで、m は 2 あるいは 2.5 で Z の同一性による。米国特許番号 5, 591, 543 の特許の発明者は、合成中 Q 元素の酸化物、あるいは炭酸塩化合物の添加は、 Q^{+2} 正イオンが $L_i C_o O_2$ 格子内でのリチウム結晶格子内に結合し、一面残存する QO あるいは QCO_3 化合物は、完成された負極内にその形のまま混在すると提示している。サイクリング中、周期律表II族の酸化物と炭酸化合物の溶解作用は、電解質の緩衝作用となり、かつ電解液中の水と酸不純物 (acid impurities) と反応して、乾燥剤として機能する。米国特許番号 5, 591, 543 の特許の発明者は、かれらが物質のリサイクル性の向上を、周期律表II族の酸化物や炭酸塩の乾燥作用の功に帰したようである。

【0014】米国特許番号 5, 591, 543 の特許の第 4、6 および 8 図に示すように、該発明案で掲示した物質を、負極に使用した二次電池は、4.2 Vまで充電できるとしている。これではより高い充電電圧に耐え得るリチウム遷移金属酸化物の負極物質を開発する必要が未だ残されている。まず、その 4.2 V 以上の電圧で充電できる物質は、より高い容量とエネルギー密度を有するものでなければならない。上記の説明のように、このような向上された性能は、応用上で頗著な利益を提供する。その上、近來の R-3 m (ここでは、R-3 m と表示

する) 結晶構造を有する負極物質は、4.2 ~ 4.3 V 以上の電圧で充電されたとき、不安定となる。充電中

(4.2 ~ 4.3 V の範囲) 負極物質内のリチウム内容物の濃度がある一定値まで稀薄化したとき、物質内で構造上の変化が起こり、それがこれらの物質のフェージング特性を劣化させる。それ故、負極物質が約 4.2 V の充電に耐え得る能力は、重要な特性の一つである。もし負極物質が従来の負極物質に比べてより高い電圧の反覆する充電に耐え得るならば、放電の時、この改善された物質はより高い容量を提供し得る。

【0015】それ故、上記の発明は、あるいは近來の二次電池の構造に関する研究の成果なるサイクリングの安定度や他の電気化学上の性質の改善を検討した場合、未だリチウム・イオン負極物質のサイクリング安定度、より高い耐充電電圧あるいは他の電気化学上の性質の向上などに関して、なお一層努力の必要があると痛感せざるを得ないであろう。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン負極物質を有する二次電池のサイクリング安定度、高い耐充電電圧、高いエネルギー密度、その他の電気化学上の性質の向上を期すもので、菱面体の R-3 m 結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物負極物質に、少なくとも一種の周期律表II族に属する正イオンの添加によりドープして、その目的を達成する。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明は、各請求項毎に次のように構成される。

【0018】請求項 1 に記載の発明は、リチウム、酸素および少なくとも 1 つの遷移金属を含み、さらに結晶性物質 (すなわち、結晶質のものをいい、英語表記すれば、crystalline material となるものである。本明細書中において同じ。) の原子層内にある、主に前記遷移金属原子が占有すべき結晶格子を占める 2 倍の正イオンを含むことを特徴とする結晶性物質である。

【0019】請求項 2 に記載の発明は、前記結晶性物質は、前記 2 倍の正イオンが存在しないときは、主として単一形態の R-3 m 結晶構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の結晶性物質である。

【0020】請求項 3 に記載の発明は、前記リチウムの一部は、可逆に前記結晶構造から除去できることを特徴とする請求項 2 に記載の結晶性物質である。

【0021】請求項 4 に記載の発明は、前記遷移金属層内にある前記 2 倍の正イオンは、物質内の遷移金属イオンの酸化状態を促進することを特徴とする請求項 3 に記載の結晶性物質である。

【0022】請求項 5 に記載の発明は、前記 2 倍の正イオンの存在する比率は、主に遷移金属原子によって占有される物質の結晶層内にある原子の全数をもとにした 1 ~ 2.5 % であることを特徴とする請求項 3 に記載の結晶

性物質である。

【0023】請求項6に記載の発明は、前記比率は、3～15%の原子数比であることを特徴とする請求項5に記載の結晶性物質である。

【0024】請求項7に記載の発明は、前記2価の正イオンは、1つあるいは1つ以上の周期律表II族の元素のイオンであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質である。

【0025】請求項8に記載の発明は、前記周期律表II族の元素は、アルカリ土類金属元素と亜鉛であることを特徴とする請求項7に記載の結晶性物質である。

【0026】請求項9に記載の発明は、前記アルカリ土類金属元素は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムであることを特徴とする請求項8に記載の結晶性物質である。

【0027】請求項10に記載の発明は、前記遷移金属は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムの中から1つあるいは1つ以上を選んだものであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質である。

【0028】請求項11に記載の発明は、組成 $L_{1+x} N_{1-y} M_y N_z O_p$ を有し、該組成中、Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ； $0 \leq x \leq z$ ； $2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$ ；

Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.25$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、亜鉛またはバリウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項1に記載の結晶性物質である。

【0029】請求項12に記載の発明は、組成 $L_{1+x} N_{1-y} M_y N_x O_{2(1+x)}$ を有し、該組成中、Mは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項11に記載の結晶性物質である。

【0030】請求項13に記載の発明は、組成 $L_{1-y} N_{1-y} M_y N_x O_p$ を有し、該組成中、Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアル

ミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、そして $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$ ；であることを特徴とする請求項12に記載の結晶性物質である。

【0031】請求項14に記載の発明は、請求項1に記載の物質を含む負極であることを特徴とする電気化学セルの負極である。

【0032】請求項15に記載の発明は、請求項11に記載の物質を含むことを特徴とする請求項14に記載の負極である。

【0033】請求項16に記載の発明は、請求項12に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極である。

【0034】請求項17に記載の発明は、請求項13に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極である。

【0035】請求項18に記載の発明は、請求項14に記載の構成を有する負極と、前記負極と相溶する正極と、前記正極と相溶する電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次セルである。

【0036】請求項19に記載の発明は、請求項15に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セルである。

【0037】請求項20に記載の発明は、請求項16に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セルである。

【0038】請求項21に記載の発明は、請求項17に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セルである。

【0039】請求項22に記載の発明は、その製造プロセスにおいて、

a. 少なくともある量のリチウムを含む物質、ある量の遷移金属を含む物質、およびある量の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む物質を結合させて、これにより均一な固体を生成する手順と、

b. 前記均一な固体を熱処理し、もって前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む活性結晶リチウム遷移金属酸化物質を生成し、前記活性物質内に前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の前記原子に、前記活性物質の結晶層内の遷移金属原子が主に占めていた結晶格子を占有せしむるよう、前記の量を選定するなどの手順を含むことを特徴とするリチウム遷移金属酸化物結晶性物質の製造プロセスである。

【0040】請求項23に記載の発明は、前記の結合さ

せる手順は、

- a. 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、
- b. 絶え間ない攪拌により、前記溶剤を前記均一な溶液から除去しながら、前記均一な溶液を乾燥させて、前記均一な固体を提供する手順と、を含む請求項22に記載のプロセスである。

【0041】請求項24に記載の発明は、前記の結合させる手順は、

- a. 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、
- b. 噴霧ノズルを通じて前記均一な溶液を室内にスプレーし、前記室内の温度を前記溶剤の乾燥温度以上に保持して前記溶剤を蒸発せしめて、粉末状の前記均一な固体を提供する手順と、を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセスである。

【0042】請求項25に記載の発明は、前記の結合させる手順中、前記リチウムを含有する物質とは水酸化リチウム(lithium hydroxide)を含む物質で、前記結合させる手順は、

- a. 前記の量の水酸化リチウムと前記の量の遷移金属を含む物質を、1つの有機溶剤に溶解し、リチウムを含む溶液を生成する手順と、
- b. 前記周期律表II族元素を含む物質の水溶液を準備する手順と、
- c. 前記水溶液と前記リチウムを含む溶液を共に混合する手順と、
- d. ゲル化が起こるまで前記混合物を放置してゲルを提供する手順と、
- e. 前記ゲルを乾燥させて前記均一な固体を得る手順と、を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセスである。

【0043】請求項26に記載の発明は、前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物質は請求項11に記載の組成を有することを特徴とする請求項22に記載のプロセスである。

【0044】請求項27に記載の発明は、前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物質は請求項12に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセスである。

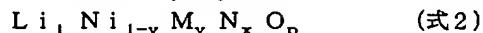
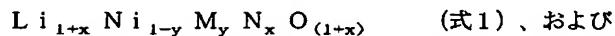
【0045】請求項28に記載の発明は、前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物質は請求項13に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセスである。

【0046】請求項29に記載の発明は、その製造プロセスにおいて、請求項14に記載の組成を有する負極と、前記負極と相溶する正極、および前記負極と相溶する電解液からセルを構成することを特徴とするリチウムイオン二次セルの製造プロセスである。

【0047】本発明の改良された二次電池の負極物質は、リチウム遷移金属酸化物で形成され、菱面体のR-3m結晶構造を有し、2価の正イオンが添加されている。2価の正イオンの添加物として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムあるいは亜鉛の中から選ぶのを上策とする。選ばれた2価の正イオンのドーパント(dopant)の添加量は、ドーパント原子の全部あるいは一部が遷移金属原子が占めるべき結晶格子を占有する。本発明によるドープされたリチウム遷移金属酸化物は、例えば、ドープされたリチウム・ニッケル酸化物、リチウム・コバルト酸化物あるいはリチウム・ニッケル・コバルト酸化物等のように、2価の正イオン・ドーパント原子の全部あるいは一部がニッケル・コバルト、ニッケルおよび/またはコバルト正イオンが、各々未ドープ時に占めるべき結晶格子を占有する。本発明によるドープされたリチウム遷移金属酸化物は、リチウムイオン二次電池の負極として形成され得る。この目的で使用されるときは高容量、良好なリサイクル性と耐高電圧性(少なくとも4.4Vまで)の性能が期待できる。

【0048】本発明による方法と運用をもとにした研究と解明された事実で本発明者らは、結晶格子の遷移金属層内の全部の原子数を基準にした2価の正イオンドーパントを約1~25atomパーセント範囲内で添加すれば、このような負極物質を有する二次電池は、ドープされない負極物質の二次電池に比べて、より優秀な電気化学上の性質を有することを信じて疑わない次第である。尚一層向上された性質は、上記と同様、結晶格子の遷移金属層内の全部の原子数を基準にした2価の正イオンドーパントを、今度は約3~15atomパーセント範囲内に制限した場合に出現する。本発明者たちは、主としてR-3mの結晶構造を有し、周期律表II族のドーパントを含まないリチウム遷移金属酸化物質は、本発明で示唆するように、周期律表II族のドーパントを添加するならば、その性質の向上を予期できると結論する。特別な同一物および物質内に添加する1つないし数個の遷移金属原子は、未ドープのリチウム化遷移金属酸化物が単一形態または主に単一形態のR-3mの結晶構造であるかにより決定される。

【0049】本発明によるドープされたリチウム遷移金属酸化物は、下記の式で代表される、2つのグループのものを含むが、必ずしもこれに限定されない。すなわち、



で、Mは、遷移金属であるチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムの中の

1つあるいは1つ以上；Nは、周期律表II族の元素であるマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛の1つを選定；Mがコバルトあるいはマンガンのときは、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄のとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムのとき、 $y \leq 0.4$ ；Nがマグネシウムまたはカルシウムのとき、 $0 < x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛のとき、 $0 < x \leq 0.1$ ；その中； $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$
上記のx, yの変数の範囲は、本発明者たちの観察と各種遷移金属と2価の正イオンの添加量が、母系の $L_i N_i O_2$ 構造内においての、通常の可溶解度をもとに決定した。

【0050】本発明者たちは、上記の2つの式より代表されるドープされたリチウム・ニッケル遷移金属酸化物内は、本発明の一部分に過ぎず、全部または一部分の周期律表II族の2価の正イオンは結晶内の遷移金属層の結晶格子を占有することを発見した。本発明による $L_{1+x} N_{1-y} M_y N_x O_{(1+x)}$ と $L_i N_{1-y} M_y N_x O_p$ 物質の合成式と米国特許番号5, 591, 543による $L_{1-x} Q_{x/2} ZO_m$ 物質の合成式との間の明らかな相違に加えて、本発明による2価の正イオンの遷移金属層内の存在は、直ちに本発明の物質と米国特許番号5, 591, 543の特許によるそれとを判別する。米国特許番号5, 591, 543の特許の物質においては、アルカリ土類ドーパント(alkaline earth dopants)が一部分リチウム層に存留し、一部分酸化物と炭酸塩の形で成形した負極に内含される。さらに本発明者たちは、本発明による物質の強化された性質は、米国特許番号5, 591, 543の特許のそれと比べて、2価の正イオンが遷移金属の結晶格子内に入れる事によるものと確信する。

【0051】本発明による2価の正イオンで遷移金属の結晶格子をドープすることは、結晶体に欠陥のある中心を生じ、かつ本発明のある物質にこのような欠陥のある中心を増加せしめて、遷移金属イオンの酸化状態を増進せしめる。本発明による物質の高電圧耐久性と良好なりサイクル性は、少なくとも部分的に、遷移金属正イオンの酸化状態の増進に寄与することがあり、サイクリング中、成層した結晶構造に影響あるという周知のJahn-Tellerの歪曲効果を軽減せしめ、かつ特に高度のスピニ電子構造を有する遷移金属(例えば、d電子状態の N^{3+})において然りである。遷移金属成分と、R-3m対称性を有する任意の物質をドープし、2価の正イオンに遷移金属結晶格子を占有せしめた場合、Jahn-Tellerの歪曲の軽減と、電気化学上の性質の強化をもたらすことは、疑いのない事実である。それ故、最も通常のセンスで、本発明はR-3m対称性を有する物質の開発を指向し、それはその中の遷移金属結晶層の一部分の結晶格子を2価の正イオンに占有された、遷移金属原子層を含

む物質である。

【0052】なお、本発明は、本発明で開発された物質で形成された負極、適当な正極、および負極と正極と相溶できる電解液を含むセルの開発を指向する。

【0053】本発明の物質は、高容量、低い容量のフェージング性質、および高い電圧の耐久性などを特徴とする。該物質は明らかに、高容量であるが、高い容量のフェージング性を伴う、従来のリチウムイオン負極物質を性能上で凌駕する。以下に、検討するように、本発明による物質はまた、米国特許番号5, 591, 543の特許に公開された物質に比べて、容量とリサイクル性の二方面で、一段と高い向上を示す。

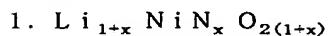
【0054】なお、本発明は結晶にドープされるリチウム遷移金属酸化物の製造プロセスにも関する。この過程は通常、少なくともある量のリチウムを含有した物質、ある量の遷移金属を含有した物質、およびある量の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含有して均一な固体を生成する物質を含む。その次に、均一な固体は熱処理されて、1つか、またはそれ以上の周期律表II族元素の原子を含む、活性の結晶リチウム遷移金属酸化物質を產生する。リチウムを含有する物質、遷移金属を含有する物質、および周期律表II族の元素を含有する物質の量は選定された後、製造プロセスを経て、活性物質内の周期律表II族の原子は、活性物質の結晶層内の元来遷移金属原子が主として占めた結晶格子を占有する。均一の固体を生成する方法は、従来の一般に熟知された手法による。その方法としては、例えば、攪拌、ゲル化、スプレイ乾燥、および固体合成などがある。本発明によるプロセスには、なお、本発明で開発した物質で、電気化学的セルの負極を形成するものである。

【0055】本発明による物質は、菱面体のR-3m対称結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物を含み、2価の正イオンのドーパントが、ドープされる以前、主に遷移金属原子が占める結晶格子を占有する。例えば、図1に示すように、 $L_i N_i O_2$ の成層したR-3m構造内に、リチウム層とニッケル原子層が交互に酸素原子の間に挟まれている。一番通常のセンスでいえば、本発明は、少なくとも一部分の遷移金属の結晶格子(例えば、図1の $L_i N_i O_2$ 構造内のニッケル結晶格子)が2価の正イオンに占有されている物質に関する。本発明で、ドープされた性質の向上された性質を得るため、約1~25、望ましくは約3~15の物質の遷移金属原子層内における、全部の原子数を基準にして計量した、パーセンテージの2価の正イオンを添加しなければならない。

【0056】以下、より詳細に説明する。本発明の指向するところは、一部分下記の分子式で代表される化合物質である；

$L_{1+x} N_{1-y} M_y N_x O_{2(1+x)}$ 、および
 $L_i N_{1-y} M_y N_x O_p$

その中、 x 、 y および p は、上記課題を解決するための手段で説明した通りである。本発明者たちが検討の結果、電気化学上の性質、特にリサイクル性と電圧の耐久性では、本発明による物質の中で、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ の分子式を有するのが、リチウムイオン二次電池の負極物質として最も適当である。その群の化合物の中で、下記の分子式のものが、望ましい性質を有する；



その中、 $N=Mg$ 、および $0.03 \leq x \leq 0.25$ であり、そして一層望ましいのは、 $0.07 \leq x \leq 0.15$ である。

【0057】2. $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$
その中、 $N=Mg$ あるいは Ca 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、および $0.03 \leq x \leq 0.25$ であり、そして一層望ましいのは、 $0.3 \leq x \leq 0.15$ である。

【0058】3. $\text{Li}_{1+x}\text{CoN}_x\text{O}_{2(1+x)}$

その中、 $N=Mg$ あるいは Ca 、 $0.03 \leq x \leq 0.25$ であり、そして $N=Mg$ のとき、一層望ましいのは、 $0.03 \leq x \leq 0.15$ である。

【0059】本発明による物質は、従来の微粒子負極活性物質でリチウム負極構造を形成するプロセスを利用して、リチウムイオン二次電池の負極に形成し得る。本発明によるセルは、1つあるいはそれ以上の負極、1つの正極、並びにこれら負極および正極と相溶できる電解液を含む。任意の適当な正極物質で、本発明の負極を形成する物質と組み合わせて、二次電池に使用できる。このような正極の成分と構造は、この方面の技術に通曉した者なら熟知のはずの、それだけとは限らないが、リチウム金属；炭素、コーク、石墨あるいはそのほか適当な含炭素物質；アルミニウムまたはリチウムをインサートした化合物；アモルファスシリコン酸化物；および遷移金属酸化物、硫化物、窒素化合物、酸素窒化物、および酸素炭化物などを含む。最も良い正極物質は、コークと石墨である。本発明による負極物質を含有するセルはまた、任意の適当な相溶できる、この方面で既知の液体あるいは固体の電解質は、それだけとは限らないが、固体状態(solid state)のポリマー電解質；固体状態セラミック、ガラスあるいはガラスーセラミック電解質で高いリチウムイオン伝導性と低い電子の伝導性を呈するもの、例えば、リチウム硼珪ガラス、リチウム・アルミニウム窒化物、リチウム硼矽酸塩(lithium borophosphosilicate)；および1種またはそれ以上のリチウム塩(例えば、リチウム砒素6フロ化物(lithium arsenic hexafluoride)、リチウム燐6フロ化物(lithium phosphorous hexafluoride) およびリチウム弗酸塩(lithium chlorate)等の1種あるいはそれ以上の有機溶剤(例えば、炭酸エチル(ethylcarbonate)、炭酸ジメチル(dimethyl carbonate)および炭酸ジエチル(diethyle carbonate)あるいはこれらの混合物)の混合物に溶解したものなど

である。コークや石墨を正極としたセルと一緒に使われる電解液は(i) 11.49%重量比の LiPF_6 、29.39%重量比の炭酸ジメチル、および59.11%重量比のエチレンカーボネートの混合物、および(ii) 1モルのリチウム燐6フロ化物が、45%重量比の炭酸エチルと55%重量比の炭酸ジメチルを含んだ溶剤の溶液、などである。

【0060】本発明による物質で形成した負極を含む二次セルは、この方面のよく知られる各種の構造に組み立てられる。これらは、必ずしもこれに限らないが、フラット、筒形、スピラル状に構成される。コークや石墨を使った正極を含むセルの構造には、ポリプロピレン(propylene)またはポリエチレン製のセパレータを使うとよい。本発明によるセル中、負極の活性物質内における、リチウムの%量は、セルの充電時において、対極を飽和するに足りる量である。負極と正極は必ず両電極に接触する電解液を通して、相手側にリチウムイオンをインターカレートする能力がなければならない。本発明による、二次セル構造の良い例として、 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ の構成を有する負極、コークの正極、 LiPF_6 を基本とする電解液およびポリプロピレン製のセパレータを含むものがある。

【0061】本発明による物質を製造する方法は、正確な化学計算法で、まず指定された化学物質を提供し、それらを適当に組み合わせて均一な固体を作成する。ここに、“均一な固体”と称するものは、その中に含有された、化学物質に必要な元素の分離が、最小限度に抑制されていることを指す。この均一な固体は、その後、活性物質の生成ができる条件の下で、熱処理される。ここで、活性物質というのは、放電と充電の各過程において、リチウムイオンをその構造内にインターカレートしたり、インターカレートを解いたりできる物質を指す。不活性物質にはこのような性質はない。

【0062】さらに、本発明による物質は、本発明の範囲内の組成を有する、活性形態をもって生成できる単一形態、あるいは多重形態の物質の化学手法を基にしたプロセスで、任意の固体状態、あるいは湿式の溶液(wet solution)で合成できるものを指す。本発明の物質を生成できる適宜な方法は、電池に関する技術に通曉した者には明白である。例えば、ゾルゲル(sol-gel) 合成、低温化学合成、および溶液化学プロセス等の固体状態の合成と溶液化学合成方法である。技法の1つとして、目下応用可能なのは、既知の適宜な合成方法で、過度の実験を必要とせず、そしてまた適宜の母体物質を選定して、希望する活性形態の組成を有する負極物質を生成する。選定された合成方法により、室温下で母体物質を選び、固体状態あるいは液状溶液内で混合する。合成方法で生成された物質は、単一形態または多重形態でその中に本発明の結晶組成を有する活性物質を得るに適宜な温度範囲で熱処理する。

【0063】以下に詳述する方法の4つの例は、本発明の物質を生成するに適している。下記の例はそれで全部ではなく、無数のその他のこの方面的技術に通曉した者には明白の方法がある。それ故、これらの例は説明に供するのみで、本発明の範囲を制限するものと解釈すべきであるものとする。

【0064】所要の元素のモル数を含有する可溶性化学

物質が所要の化学数量あり、それが適宜の溶剤あるいは合成溶剤中に溶解して、均一の溶液を形成する。各々のリチウム、ニッケル、遷移金属および周期律表II族元素に使用できる例としての可溶性化合物を表2に挙げよう。

【0065】

【表2】

Li	Ni	遷移金属(TM)	周期律表II族の元素(G2)
LiMドロオサイド	Niアセテート	TMカーポネート	G2ニトレート(nitrate)
Liアセテート	Niカーポネート*	TMニトレート	G2ハイドロオサイド*
Liカーポネート	NiMドロオサイド	TMオサイド	G2アセテート
Liフォーメート(formate)	Niフォーメート	TMハイドロオサイド*	G2カーポネート*
Liニトレート	Niアセチラセトナート(acetylacetonate)	TMアセテート	G2フォーメート
Liオサイド	Niニトレート Niオサイド*	TMフォーメート	G2オサイド*

*これら化学物質は、溶液の適宜なpH値の調整により溶解できる。

【0066】適當な溶剤の同一性は、可溶性化合物の同一性により決まる。例えば、可能な溶剤として、水、エタノール、メタノール、エチレングリコール、あるいはそれらの組み合わせ、例えば、各々体積として、80%水/20%エタノールと、95%メタノール/5%水などである。溶液はそれから、溶剤あるいは混合溶剤の沸点に近いあるいはより高い温度で、常に攪拌されながら乾燥される。乾燥の手法は、既知の各種の手法、例えば、空気乾燥あるいは攪拌を伴う真空乾燥などから選ぶ。

【0067】1つまたはそれ以上の溶剤を蒸発する場合、始めの化学物質が均質に結合したとき、均一の固体が残る。始めの化学物質の均質な結合(combining homogeneously)は、純粋な単一形態の物質を形成するのに必要である。蒸発後得られた固体はその後、本発明の活性物質を提供するのに適宜な状態の下で熱処理される。可能な熱処理としては、約600°Cから850°Cの間で約2~10時間空気中で加熱する方法がある。加熱された空気は静止または強制循環させるか、あるいは新鮮な空気を加熱炉に吹き込ませる。このような加熱手法のさらに1つの例に、加熱と冷却率2°C/分で、静止した空気において、温度800°Cで2時間物質を加熱する方法がある。その他の加熱手法は、従来の電池製造の技術に通曉した者なら熟知のはずである。

【0068】・ゲル化法

水酸化リチウム(lithium hydroxide)や適宜な母体化合物で、1つまたはそれ以上の遷移金属を含んで、完成した物質に結合する適当な有機溶剤に溶解させる。溶剤としては、メチルアルコールがよい。所要の周期律表II族元素を含んだ化学物質はpH値を調整しながら、水に溶解させる。もし必要ならば、その化学物質を溶液中に保

持する。水酸化リチウムの他の母体は、溶液中に含まれ、その量は所要のモル量と化学計算上活性物質を形成でき得る程度でよい。可能な母体化合物の同一性は、攪拌法における場合と同様である。2つの溶液は混合され、ゲル化が起こるまで放置される。その後、ゲルは乾燥炉で真空中か、または真空中でないロータリー蒸発器の中で乾燥されて、固体物質を得る。その固体はさらに上記の攪拌方法と関連した方法で処理され、本発明による活性形態の物質を生成する。

【0069】・固体状態の方法

所要のモル数と化学計算上の量のリチウム、遷移金属および周期律表II族の元素を含む適宜な母体化合物を機械的に混合する。固体状態の合成方法において、適宜と思われる母体化合物は、例えば、それだけとは限らないが、ニトレート、ハイドロオキサイド(水酸化物)、カーポネート、アセテートおよびフォーメートの1つ、あるいはそれらを組み合わせたものを含む。その混合物を作成する機械的な方法には、摺と杵つき、摩擦ミルによる粉碎(milling)、ボールミルによる粉碎(ball milling)あるいはその他の研磨機械の使用またはプロセスがあり、もって均一な混合物を作成する。このような機械プロセスは、この方面的技術に通曉した者なら、熟知のはずである。作成された混合物は、熱処理を経て、所要の化合物を含む、単一の活性形態あるいは混合した形態になる。通常の熱処理の方法は、静止した、循環するあるいは流動する空気の中で、600~800°Cで約5から20時間混合物を加熱する。このような熱処理の一例として、混合物を750°C、2°C/分の加熱と冷却率で、10時間加熱する。そのほかの熱処理方法は、この方面的技術に通曉した者なら、既知のはずである。熱処理の進行中、熱処理される粉末によるが、フラッシュ(f

lush) か、または炉中の大気を交換するかして、炉中の電荷の分離により、危険なガスの発生を防止することも望ましい。

【0070】・スプレイ乾燥法

所要な化学計算上の量のリチウムと所要の遷移金属と周期律表II族の元素を含む、クリアな溶液を提供する、適宜な溶剤の中に適当な開始物質を溶解する。使用できる母体物質と溶剤は、攪拌法で使用するそれらと同様である。溶液のpH値は適量の有機もしくは無機塩基または酸の添加により調整される。上記の塩基と酸には、例えば、硝酸または塩酸がある。溶剤は、例えば、1つまたはそれ以上の一般に知られた無毒性の溶剤を含む。クリアな溶液は噴霧ノズルで空気を噴霧状ガスにして、溶剤の乾燥温度より高い温度に保持された室内に噴入される。これは溶液を蒸発させて、乾燥した粉末を得るために、この室内を外部から加熱するか、または加熱した空気を室内に通すのである。乾燥した粉末は、旋風分離器で散開するガスから分離される。集収された固体はその後、分解温度以上の温度で適当に熱処理されて活性物質になる。この熱処理手順は上記の、攪拌法のそれと同様でよい。

【0071】・電気化学的特性

本発明による活性物質のサンプルは、いくつかの上記の手順で作成され、下記の手順でその負極物質としての電気化学上の性質をテストされる。粉末状の活性物質にアセチレンブラック(acetylene black, Super S, MMM Carbon より製造、willebroek, Belgium)、そのコポリマーバインダー(copolymer binder, Scientific Polymer Products, Ontario, New York製の60%のエチレンを部分混入したエチレン・プロピレン・コポリマー)を混合したものをトリクロロエチレン(trichloroethylene, Aldrich, 光譜化学学級)に溶解させる。活性物質とアセチレンブラックの混合物は、バインダーの溶液中に添加され、泥状になるまで攪拌される。泥状物はアルミニウムの薄片上に塗布され、空気中で12時間乾燥される。活性物質、アセチレンブラックとバインダーは最後の乾燥した負極において、その重量比は下記のようになる。すなわち、活性物質81.06%、アセチレンブラック7.6%およびコポリマーバインダー5.34%である。1cm²面積の負極ディスクを、塗布された薄片からパンチし、それを真空水銀柱0.1インチより低い圧力下、130℃の温度で12時間乾燥する。その乾燥した負極を、リチウム金属片の正極、リチウム金属基準電極、セパレータ(Whatman GF/D, Whatman Inc. Haverhill, Massachusetts の製品)および2:1重量比のエチレンカーボネートとジメチルカーボネート(電気化学等級、FMC Corp, LithiumDivision)の混合物の中に1MのLiPF₆を含んだ電解液からなる、3電極セルでテストされる。アセンブリーされたセルは、3.1Vから4.4Vの電圧範囲で一定値の電流密度0.25mA/

cm²で30サイクルテストされる。各放電サイクル終期のセル容量も計算した。

【0072】

【実施例】下記の本発明による物質の例は、前掲の手順で負極に形成され、セルとしてアセンブルされて、その電気化学上の性質をテストされたものである。これらの例はただ、本発明の広大なスコープの中の1個の代表にすぎないことを理解していただきたい。

【0073】実施例1

ゲル法で生成されるLiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p(2.03 < p < 2.06)

0.1モルの水酸化リチウムを30mlの水に溶解して、清澄で透明な溶液を作成する。別に、0.075モルのニッケルアセテート(Aldrich, 98%)と0.025モルのコバルトアセテート(Aldrich, 99%)を150mlの水中に溶解して、透明で暗い董色の溶液を作る。また別に、0.003モルの水酸化マグネシウムを1mlの70%の硝酸を含む水に溶解した。そして水酸化リチウム溶液と水酸化マグネシウム溶液とはコバルトとニッケルアセテートの溶液中に添加された。これで混濁した、暗い董色の懸濁液(suspension)が形成された。この懸濁液の中に90mlのエチルアルコール(200pr0f)を添加した。アルコールの添加は、エチルアセテートの生成によってアセテートの溶液からアセテートグループの除去を容易にすることが確信された。エチルアセテートの沸点が低いため、次の乾燥ステップで容易に除去できる。

【0074】この懸濁した、暗い董色の溶液は、500ミリバールの真空下、120℃で3時間乾燥された。圧力はその後140℃下で1時間、100ミリバールに減少されて、完全なる乾燥を確保した。この乾燥の手順で約20グラムの固い、董色でガラス状の固体を生成した。この基本の1回分の6グラムの粉末は、空気中で800℃2時間の熱処理を経て、約2.8グラムのリチウム・ニッケル・コバルト・マグネシウムオキサイドを生成した。

【0075】この粉末は、X線の回折で特性化され、二次セルが形成されて、上記の如く電気化学上の性質が評価された。X線の回折パターンは、図2の如く、単一形態の菱面体のR-3m結晶構造を示す物質で、その格子パラメータは、a = 2.840 Å, c = 14.100 Åである。図3に物質の比容量をサイクル数の関数でプロットした曲線を示す。図3には、なお、リチウム・ニッケル・コバルト・オキサイド(LiNi_{0.75}Co_{0.25}O₂)でマグネシウムのない化合物の比容量をプロットした。このLiNi_{0.75}Co_{0.25}O₂の生成は、この実施例で使用したLiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_pの生成と同じ方法を使ったが、マグネシウムのハイドロオキサイド(水酸化マグネシウム)を含有していない。

【0076】図3は、本発明による、マグネシウムを含

んだリチウム・ニッケル・コバルト・オキサイド物質は、極めて良好なフェージング特性を有する事実を示している。マグネシウムを含んだ物質のフェージングは30サイクル以上で0.1%／サイクルに過ぎないが、それに比べてマグネシウムの添加していない物質は、0.46%／サイクルを示す。本発明による物質は、上記のプロセスで反覆合成され、以下の実施例で説明される他のプロセスと同様である。そして、各ケースにおいて、本実施例に示すと同様な所要のフェージング性質を示している。

【0077】実施例2

ゲル法で生成される $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{N}_{0.3}\text{O}_p$ ($2.03 < p < 2.06$, N=Ca, BaまたはSr)

カルシウム、バリウムおよびストロンチウムでドープされたリチウム・ニッケル・コバルトオキサイド物質は、スターディング物質として0.1モルの水酸化リチウム・一水和物(monohydrate)、0.075モルのニッケルアセテート・四水和物(tetrahydrate)、0.025モルのコバルトアセテート・四水和物、および0.003モルの水酸化カルシウム、水酸化バリウムまたは水酸化ストロンチウムを使って、上記の実施例1の手順で合成した。それで得られたゲルは、ロータリー蒸発法で乾燥され、空气中で800°C、2時間の熱処理を受けた。粉末から得たX線回析パターンでカルシウムの添加は、單一形態の物質となり、ストロンチウムとバリウムの添加は、水酸化物(ハイドロオキサイド; hydroxide)の形で最小の不純物しかないことがわかった。ストロンチウムとバリウムを含む物質から受けたX線回析パターンは特性格子パラメータとピーク強度比が、ストロンチウムとバリウムの活性物質の格子構造の中に溶解することは、図4に示すように、化合物のサイクリング行為の改善に寄与することが確信された。カルシウムとストロンチウムでドープされた物質は、容量の減少で僅かに0.3%/サイクル、バリウムでドープされた物質の容量の減少は0.4%/サイクルであった。

【0078】実施例3

スプレイ乾燥法で生成された $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$)
0.15モルのニッケル(II)アセテート・四水和物(Aldrich)と0.05モルのコバルト(II)アセテート・四水和物を220mlのメタノールに溶解した。別に、0.2モルの水酸化リチウム(Aldrich)を100mlのメタノールに溶解した。また別に、0.006モルの水酸化マグネシウムを2mlの70%硝酸と一緒に400mlの水に溶解して、清澄の溶液を得た。その次に、水酸化リチウム溶液をコバルトとニッケル化学物質を含むメタノール溶液に添加して、20分間の搅拌後、再溶解による沈殿物を生成した。スプレイ乾燥を行う前、水酸化マグネシウムの水溶液を、適当な化学計算量でリチウ

ム、コバルトおよびニッケルの化学物質を含むメタノール溶液に添加した。最後に得た清澄な溶液を、下記のパラメータを具備した設備を使ってスプレイ乾燥した。

【0079】

蠕動ポンプ速度(Peristaltic pump rate): 1.2~1.3ml/min.

噴霧状ガス: 1.5kgf/cmの圧縮空気

乾燥用加熱空気の温度: 230°C

アスピレータスピード(Aspirator speed): 7.0~10.0L/min.

活性物質を提供するため、生成した粉末を2°C/minの加熱と冷却率で、800°Cの熱炉温度で2時間、安定した空気において加熱した。上記のプロセスの利点は、合成に都合のよい高い比表面積、狭窄な粒子のサイズ分布、および小さい結晶のサイズである。

【0080】この加熱された粉末は、X線回析で特性化され、上記の手順でリチウムイオン二次電池の負極物質に形成された後、その電気化学上の性能が評価された。図5と図6に各々そのX線回析パターンとサイクリング行為を示した。図5のX線回析パターンは、単一形態の物質の特性の、成層したR-3m構造を示す。図6は、本発明による $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ 物質が極めて良好なサイクリング安定度と、30サイクル以上で僅かに0.1%／サイクルの容量の減少のみの実験を呈示する。

【0081】実施例4

固体状態化法で合成した $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$)

水酸化リチウム・一水和物(monohydrate)(化学式量=41.96, Aldrich)を最初杵とアルミナ製の摺で10分間研磨して、細かい粉末を得た。それから、0.0066モルの水酸化マグネシウム(化学式量=58.33, Aldrich)を水酸化リチウム粉末に添加して、さらに5分間研磨する。水酸化リチウム・一水和物と水酸化マグネシウムを細心に混合、研磨した後、0.165モルの水酸化ニッケル(II)(化学式量=92.73, Aldrich)と0.055モルの水酸化コバルト(II)(化学式量=92.95, Aldrich)を添加して、さらに15~20分間混合研磨して、均一の粉末を生成した。この粉末にアセトン(30ml)を添加し、ヘラで混合してペースト状にした後、アルミニウムの坩堝に入れて熱処理した。この粉末は空気の中で、2時間、750°Cで熱処理された後、その上でX線で回析したパターンを集めた。

【0082】前記実施例の手順で、リチウム二次電池の負極を形成し、その性能をテストした。物質のX線で回析したパターンとサイクリングの安定度を図7と図8に示す。図7のX線で回析したパターンは、結晶構造を有する単一形態の物性を示し、それは実質上実施例1で製造された物質と同一である。この物質は、約0.08%

／サイクルの極めて良好なサイクリング安定度を示す。

【0083】実施例5

マグネシウムレベルの異なる本発明の物質

本発明の純粋な物質で、化学式(1)の組成、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ および $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ を有する形態の形成は、適宜な化学計算上の量を有する化合物 LiOH 、 Ni(OH)_2 、 Co(OH)_2 、 Mg(OH)_2 を使って完成される。それらの化合物は、杵と摺で研磨、混合した後、炉の中で750°C下5~10時間加熱されてできたものである。特に炉(Lindberg Model 51524 箱形炉)は2°C/m in. 750°Cまで加熱され、その温度(750°C)にて10時間保持された後、2°C/m inで室内温度まで冷却される。加熱の時、炉内には静止した空気を使う。粉末は炉内のアルミニウム・オキサイド(酸化アルミニウム)の坩堝の上に定置されて、熱処理する。

【0084】物質 $\text{Mg}_{0.03}$ 、 $\text{Mg}_{0.05}$ および $\text{Mg}_{0.1}$

活性物質の公称組成	Li-ハイドロオキサイド(モル)	Ni-アセテート(モル)	Co-アセテート(モル)	Mg-ハイドロオキサイド(モル)
$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{p1}^*$	0.1	0.075	0.025	0.005
$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{p2}^*$	0.1	0.075	0.025	0.01
$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{p3}^*$	0.1	0.075	0.025	0.02

* $2.05 \leq p1 \leq 2.1$; $2.10 \leq p2 \leq 2.2$; および $2.20 \leq p3 \leq 2.4$

【0087】表3に示された各物質のX線の回析で示するパターンは、単一形態物質の2つの特性で、実施例1で生成された物質のそれと同一である。これら3種の物質の30の放電～再充電サイクルを超える場合の比容量を図10に示す。物質の容量は、マグネシウムの含有量の増加に従って低減する。然しサイクリングの安定は維持される。図10は、容量の安定度がマグネシウムの含有量の増加に従って、向上することを示しているが、マグネシウムの含有量の増加で、容量の絶対値は低減する。マグネシウムの比率が0.05あるいは0.1のときは、1サイクルにつき、容量のフェージングは0.1%であり、マグネシウムの化学計算上の比率が0.2であるとき、容量のフェージングは1サイクルにつき0.4%のみである。

【0088】さらに進んだ本発明による物質の特性化 Peled et al 発刊の米国特許番号5, 591, 543には、 $\text{Li}_{1-x}\text{Q}_{x/2}\text{Z}\text{O}_m$ で組成された、リチウムイオン負極物質の群を開発した。その中でZは、コバルト、ニッケル、マグネシウム、鉄およびバナジウムなどから選定された遷移金属で、Qはカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選定された周期律表II族の元素であり、またmは、Zの同一性により、2または2.5の値をとる。米国特許番号5, 591, 543の特許の開発者は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Q}_{x/2}\text{Z}\text{O}_2$ 物質中の一部分の2価の正イオンが結晶格子内のリチウム結晶

のX線で回析されたパターンは、各々図9(a)、図9(b)および図9(c)に示され、菱面体のR-3m配列内の純粋形態物質としての特性を示す。物質の純粋形態の性格は、2価のマグネシウム正イオンがリチウムの結晶格子でなく、遷移金属の結晶格子を占める。それはリチウムの結晶格子数は、ニッケル、コバルトとマグネシウムのそれの和と相等しいからである。

【0085】今上記の純粋形態物質の生成と同一のプロセスは、本発明による上記一般化学式(11)の組成を有する、三種類の異なるマグネシウムでドープされたリチウム・ニッケル・コバルト・オキサイド物質の合成に使われる。三種の化合物の相異点は、マグネシウムの内容に関するみである。これら物質の公称組成(nominal composition)と各物質を生成するのに使われる、異なる反応物の量を下記の表3に列挙する。

【0086】

【表3】

格子を占有し、2価の正イオンの一部分が、オキサイドとカーボネートの形式で物質内に搭載され、それが電池のサイクリングの際、电解液の乾燥剤の作用をなすと解釈している。

【0089】本発明による物質のユニークな特性は、米国特許番号5, 591, 543の特許の物質に比べて、その異なる原子の構成から直ちに明白になる。また、全部か一部分の周期律表II族添加物が本発明による物質内の遷移金属層の結晶格子を占有するが、米国特許番号5, 591, 543の特許の開発者の説明によれば、その特許物質の添加物は、リチウム層の結晶格子を占有する。本発明者はその物質が顕著なフェージングがなく、4.4Vまで充電できることを示した。米国特許番号5, 591, 543の特許の物質は、4.2Vまでサイクルできるのみである。この0.2Vの差は顕著である。なんとなれば、例えば、0.2Vの差は、30mA h/gの比容量の差を生ぜしめ、そしてより高い容量と、より高い電圧は、より高い実用上の物質のエネルギー密度を意味する。10mA h/gの微々たる向上といえどもその成果は顕著である。成層した化合物の場合、電圧対充電の曲線は典型的に、曲線の高い電圧端部において、比較的平坦である。そして少なくとも30mA h/gまでの向上を、本発明は成し遂げられる。

【0090】本発明による物質はまた、実質上の純粋な形態を有する。それに反して、米国特許番号5, 59

1, 543の特許による物質には、周期律表II族の金属酸化物、またはカーボネートの不純物が混入しているし、また物質のサイクリング行為は、その発明者の説明によると、不純物による電解液の乾燥結果のためらしきものとみなされている。本発明者たちは、オキサイドとカーボネート形態の存在は、本発明の活性物質のリサイクル物向上の達成に必要でないと断定する。それに代わって、本発明の活性物質の形態の構造上の安定度は、物質の電気化学上の性質に関するものと確信する。本発明者たちはまた、本発明による物質の容量と容量のフェージングを米国特許番号5, 591, 543の特許のそれらと比較して、前者が後者に比べて遙かに顕著な向上があることを言明する。

【0091】下記の実施例6～10で本発明による物質と、米国特許番号5, 591, 543の特許に公開した物質を比較した結果、上記の如き差異があることを確認した。

【0092】実施例6

本発明による化合物 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 、 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ は、固体状態のプロセスを使って合成された後、化学的に分析(Galbraith Labs Incにおいて)されて、物質内の酸素、ニッケル、コバルトとマグネシウムのモル数を決定した。分析する前、各化合物を真空中150°Cで3時間乾燥した。分析の結果を下記の表4に列挙した。表4は各化合物における酸素の結晶格子の数は大体ニッケル、コバルトとマグネシウムの結晶格子数の和の2倍に等しいことを指摘している。これで実質上、周期律表II族全体の本発明の $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_{N_x}\text{O}_{2(1+x)}$ 物質に添加した正イオンは、リチウムの結晶格子ではなく、遷移金属の結晶格子を占有することを確認した。

【0093】

【表4】

合成の目的とする組成	組成の分析結果(重量%)				分析の示唆する化学式
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$	リチウム	6.98%	$\text{Li}_{1.05}(\text{NiCo})_{1.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$		
	ニッケル	43.90%			
	コバルト	14.68%			
	マグネシウム	1.09%			
$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$	リチウム	6.91%	$\text{Li}_{1.05}(\text{NiCo})_{1.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$		
	ニッケル	43.70%			
	コバルト	14.18%			
	マグネシウム	2.19%			

【0094】実施例7

充電と放電曲線

本発明による物質 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 、 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ の充電と放電曲線を図11に示す。電流密度10 μA/cm²の一定電流と3.1から4.4V間のテストサイクルで、この曲線を得た。電流値が小さいので、下記の式で示すように、電位計で計測された電圧は、オープンサーキット電圧に近いはずである。すなわち、

$$V_{\text{detected}} = V_{\text{open circuit}} + IR$$

I=物質を通る電流

R=物質の電気抵抗

Iが非常に小さいとき、

$$V_{\text{detected}} = V_{\text{open circuit}}$$

図11に示すように、同じリチウムの含有量(X軸に示す)でも、マグネシウムの量の増加に従って、電圧レベルが大きくなる。この関係は、計測された電圧が反映するように(例えば、 $\text{Ni}^{3+}\text{LiNi}$ 中に存在する時は3.8V、 $\text{Ni}^{4+}\text{NiO}_2$ 中に存在する時は4.5V)、遷移金属の正イオンの酸化状態は、本発明物質の中に添加する2価の正イオンを増やすことによって、増加する。遷移金属の酸化状態は、2価の正イオンが遷移金属の結晶格子を占有するときのみ、増加するものであ

る。故にこの図11でさらに確認できることは、本発明の物質 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ 内の2価の正イオンが、遷移金属の結晶格子を占有していることである。

【0095】実施例8

サイクリング前後の負極内2価正イオンの含量

本発明による物質 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 、および $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ から形成された負極内のマグネシウムの含量は、サイクリングの前後に、エネルギー分散分光分析法(energy dispersive spectroscopy, EDX)で、テストとサイクリング以前の負極と他の30サイクリングでテスト(30回の充電と放電)された負極のマグネシウム含量を比較して決定する。EDXの結果を表5に示す。サイクリング後のドープされた負極には、マグネシウム含量のロスが殆ど認められなかった。このような結果は、サイクリングで周期律表II族の元素はロスしないことを示唆する。これに反して、米国特許番号5, 591, 543の特許の物質は、サイクリング中に周期律表II族の元素が、溶解したアルカリ土類カーボネート(alkaline earth carbonate)とオキサイドの形で、電解液中に消失するというオペレーションモードの特性がある。

組成	測定の時期	EDXの結果(原子%)
$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_{2.00}$	サイクリングの前	Mg:4.47% Co:23.45% Ni:72.07%
	サイクリングの後	Mg:5.02% Co:23.58% Ni:71.40%
$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$	サイクリングの前	Mg:8.98% Co:24.06% Ni:66.97%
	サイクリングの後	Mg:7.81% Co:23.50% Ni:68.69%
$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$	サイクリングの前	Mg:12.89% Co:22.24% Ni:64.87%
	サイクリングの後	Mg:12.53% Co:21.54% Ni:65.93%

【0097】実施例9

サイクリング前後における電解液内の2価正イオン含量表5に列挙した負極物質を使用した二次電池の、サイクリング前後における、電解液(11.49%重量比のLiPF₆、29.39%重量比の炭酸ジメチル、および59.11%重量比のエチレンカーボネート)中のマグネシウム含量は化学分析法でppmレベルまで測定される。表6にその結果を示す。負極自身においては、サイクリング後、殆ど電解液中のマグネシウム含量の差を認められない。電極を30サイクル後にテストした結果も然りである。この結果で物質 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ 内の遷移金属結晶格子は、サイクリング中、マグネシウムとその他の2価の正イオンにて占められ、それは負極から電解液へ抽出されないことが確認された。

【0098】

【表6】

被テスト負極の組成	電解液内のマグネシウム含量(ppm)
元来の電解液	5.7
30サイクル後の電解液	
$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_{2.00}$ 負極	7.9
30サイクル後の電解液	
$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 負極	7.3
30サイクル後の電解液	
$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$ 負極	7.1

【0099】表6に示すように、サイクリング後、電解液のマグネシウム含量に僅かな増加が見られるが、それは負極物質に起因するものではないと、信じられる。それに、サイクリング中余分のマグネシウムが電解液中に存在することは、テストされた物質のリサイクル性の向上に関係があるとも思われない。まず、電解液中の元来(initial)のマグネシウム含量は、2価の正イオンの添加がなくては、物質のフェージング特性を除去できない。次に、始めから負極物質による、マグネシウム含量の増加は、実質上、化学分析で計測された小量の増加より大である。例えば、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.025}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.22}$ の場合、テストセルに使用した電解液の重量は1.0753gで、負極の重量は0.0112gで

あった。負極内の活性物性の重量は、4.7883×10⁻³g、活性物質内のマグネシウムの重量は、約1.1025×10⁻³gであるべきである。もしマグネシウムの全部が電解液内に渗入するならば、計測されるマグネシウムの重量は約1.0253ppm(1.1025×10⁻⁴g÷1.0753g)になるはずである。サイクリング前後におけるマグネシウムの電解液内の重量差は僅かに1.4ppmで、それは負極物質のマグネシウム全含量の約1%である。それ故、サイクリング中、あたかも、負極から電解液へ移るマグネシウムはないも同然である。

【0100】本発明者たちは、計測された僅かなマグネシウムの増加は、テストエラーの範囲内にあるものと信ずる。もし電解液内のマグネシウムの増加が、全部テストエラーによるものでなければ、余分のマグネシウムの来源(source)は、おそらく組み立てられたセルの構造部分であろう。それは再利用のため、1種またはそれ以上のマグネシウム化合物を含む洗剤で洗浄したものである。

【0101】米国特許番号5,591,543の特許案に説明されたように、該案の発明者たちは、充電中周期律表II族元素の化合物が電解液中に溶解することは、その特許で公開した物質のサイクリング行為を向上させると信じている。上記の結果は、本発明による反復サイクルしたセル内のマグネシウム含量の変化は、実験エラーの範囲内にあり、2価正イオンが負極から離脱して電解液に溶解するためではないことを示している。それ故、本発明の物質の容量の向上は、グループイオンの溶解のためではなく、それはむしろ、本発明の物質の強化された、構造上の安定度によるものであろう。

【0102】実施例10

重量ロスのTGA分析

熱処理における、始期物質の重量ロスは、本発明物質の結晶格子が、2価正イオンに占められた位置の多寡を確定するのに利用される。もし、例えば、本発明において、マグネシウムイオンがニッケルやコバルトの結晶格子を占有すると、理論上の原子結晶格子比 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{O} = 1 : 1 : 2$ に基づいて、化学計算上の酸素はニッケル、コバルト、及びマグネシウムなどの和の2倍になり、またリチウムの2倍にもなる。一方、マグネシウムの正イオンがリチウムの結晶格子を占

めたら、米国特許番号5, 591, 543の特許のように、化学計算上の酸素は、ニッケルとコバルトの和だけになる。その理由は、米国特許番号5, 591, 543の特許によれば、リチウムの量はチャージのバランスに基づいて、2価正イオンに置換されなければならない。それは2個のリチウムイオンは1個のマグネシウムのような2価正イオンに置換されるからである。説明上のケースとして、 $Ni : Co : Mg = 0.75 : 0.25 : 0.1$ とすると、全部のマグネシウム正イオンがニッケル（またはコバルト）の結晶格子に位置するとき、化学式は $Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ となる。それと対応して、もし全部のマグネシウム正イオンがリチウム結晶格子を占めたら、結晶格子比チャージバランスに基づいて、適正な化学式 $Li_{0.80}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_2$ となる。それ故、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ および $Mg(OH)_2$ の開始時の化合物として固体状態法は、本発明の提案する化学式 $Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ は有効となるはずである。固体状態法は、また、その化合物と米国特許番号5, 591, 543の特許の化合物 $Li_{0.80}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_2$ 間での構造上の差異を呈するべきである、後者の化合物の2価正イオンドーパントの原子の分率で0.1のマグネシウムである。

【0103】 2種の化合物を合成中の、理論上の重量ロスの発生は、下記の方法で計算される。 $Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ に対して、それを1モル合

推薦される 化学式	開始時化合物 の重量 (mg)	生成物の最終重 量 (mg)	観察による重量 の変化 (%)	計算による重量 変化 (%)
$LiNiCoMgO$	19.664	14.1479	28.05	28.16
$LiNiCoMgO$	18.7807	13.6665	27.23	27.15

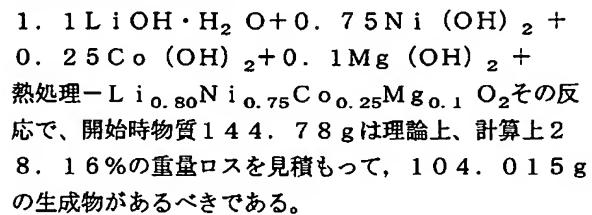
【0107】 表7に例挙したTGAによる結果は、本発明の物質 $Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ の化学式の正確さを肯定した。TGA分析はまた、熱処理中の異なる重量ロスの計測により、本発明の $Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ と米国特許番号5, 591, 543の特許の $Li_{0.80}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_2$ の両物質間の構造上の差異を疑義なく探求した。物質の化学式を確認することによって、重量ロスの差異、または物質の2価正イオンの位置をも確認し得る。そして、TGA分析により、2価正イオンの位置もまた、開始時物質として添加されたリチウムの量に左右され、その結果、本発明と米国特許番号5, 591, 543の特許による両物質間の構造の差異を確実にした。

【0108】 実施例11

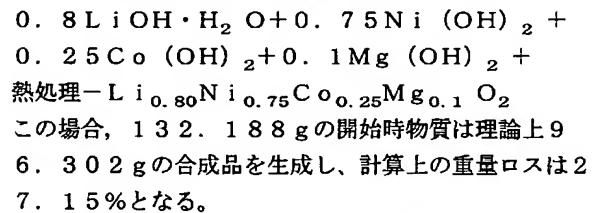
電気化学性能の比較

実施例5で検討した物質 $Li_{1.03}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg$

成するには、理論上、例えば、1. 1モルの $LiOH \cdot H_2O$ 、0.75モルの $Ni(OH)_2$ 、0.25モルの $Co(OH)_2$ および0.1モルの $Mg(OH)_2$ を必要とする。すなわち、



【0104】 $Li_{0.80}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_2$ に対して、同様な反応は、すなわち、



【0105】 上記の2個の反応は、実験室にて実施され、図12に熱学的重量分析 (TGA) で計測した、実施の重量ロスをプロットした。下記の表7に開始時の化合物と最終時の生成物の間に実際に生じた、全部の重量変化をとりまとめて列挙した。

【0106】

【表7】

$o.03O_{2.06}$ 、 $Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.10}$ および $Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.20}$ の電気化学上の性能を図13のグラフで示す。3種類の物質とも極めて良好なリサイクル性と高い容量を示している (150 mAh/g以上)。

【0109】実施例12

$Li_{1.15}NiMg_{0.15}O_{2.3}$ の合成と電気化学特性 上記のように、従来の固体状態プロセシングは、開始時物質 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Ni(OH)_2$ と $Mg(OH)_2$ の化学計算量から、本発明の物質を合成するのに使われた。開始時の物質と杵と摺鉢とで研磨、混合された後、アルミナ坩堝の上におかれて、炉の中の空気中で 800°C で 10 時間加熱される。

【0110】 図14と15に、この物質の電気化学性質を示す。図14は、物質の容量サイクル数の関数で示した。この図によると、物質は始めの30サイクルではフ

エイジングしない。未ドープの $L_i N_i O_2$ (すなわち、周期律表II族の元素のない $L_i N_i O_2$) としては正常の現象とはいえない。周期律表II族の元素を添加された物質 $L_i N_i O_2$ と、それを添加されない $L_i N_i O_2$ 両者間の差異を探求するため、図15と16の各物質の dQ/dV を V (セルの電位) の関数として示した。図15では、本発明物質 $L_{1.15}N_{1-y}Mg_{0.15}O_{2.3}$ の dQ/dV 対 V の曲線を示し、それはサイクリング中物質の何ら形態の変化がないことを表し、図16に示された未ドープの物質 $L_i N_i O_2$ がサイクリング中、形態変化が起こると対照すれば、両者の間に顕著な差異のあることがわかるであろう。

【0111】実施例13

$L_{1.10}N_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_{2.2}$ の電気化学性能

本発明の物質 $L_{1.10}N_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_{2.2}$ の負極とコーク、あるいはリチウム正極を含む電気化学セルは、上記の手順により構成される、この方式で構成されたテストセルは、下記の数種の異なる実験条件の下でテストされた。

【0112】第1のテストでは、コーク正極を含んだテストセルを3.1から4.4V間で、電流密度0.50mA/cm²で50サイクルテストした。図17にセルの容量をサイクル数の関数でプロットした。その図面は、本発明の物質を含んだ電気化学セルの寿命の長いことを示している。

【0113】第2のテストでは、リチウム正極を含んだテストセルを3.1から4.6V間で、電流密度0.5mA/cm²で50サイクルテストした。図18にセルの容量をサイクル数の関数としてプロットした。その図面は、本発明の物質を含んだセルは高電圧でサイクルされたとき、極く少ないか、あるいは全然フェージングなしで、最上の電圧耐久性を有することを示す。

【0114】第3のテストでは、リチウム正極を含んだテストセルを3.1から4.4V間で、2.0mA/cm²で100サイクルテストした。図19にセルの容量をサイクル数の関数としてプロットした。その図面は、本発明の物質を含んだセルは、ウルトラに高い電流密度でサイクルされたときでも、良好なリサイクル性を維持できることを示す。テストセルは15~20分間で完全に充電、あるいは放電できる。それは、大体4CのCーレートと同等である。このような高性能は、このような異常に高い電流密度では、一般に高容量と良好のリサイクル性を伴い難い。それ故、本発明による物質の群は、リチウム電池をして、自動車への応用を一層可能ならしめる。

【0115】上記の実施例で通常の化学式 $L_{1+x}N_{1-y}Mg_{N_x}O_{2(1+x)}$ (式I) は、本発明の物質の一グループに対して有効であることを確認した。上記の実施例は、なお、本発明者たちの理論上の結論、すなわち、

特定のグループ (式I) の物質内の2価正イオンは、物質の結晶格子の遷移金属内の結晶格子を占有し、かつ化学式、構造、及び電気化学性質において米国特許番号5,591,543の特許の物質と相違することなどを確認した。

【0116】化学式 $L_{1-N_{1-y}}Mg_{N_x}O_p$ (式I) を有する、本発明物質の第2グループはまた、米国特許番号5,591,543の特許の物質 $L_{1-y}Q_{x/2}Z_{O_m}$ (式III) とも異なる。3つの化学式で代表される化学組成も異なる。式Iにおいて、リチウム原子の数はニッケル、“M”遷移金属および“N”周期律表II族の原子数の和は相等しい。式において、リチウム原子の数は、ニッケルと“M”遷移金属の原子数の和に相等しく、“N”周期律表II族の原子数は独立したパラメーターである。式IIIにおいて、リチウム原子の数は、いつでも“Z”遷移金属原子 (Zはニッケル、コバルト、マンガンまたは2個あるいはそれ以上の組み合わせ) 数より少なく、“Q”周期律表II族A原子の数は、リチウム原子の数に依存する。

【0117】上記物質の電気化学性質に対して、式Iの物質は、通常、最良の性能を示し、式IIの物質はそれに次ぐ。例えば、図20に示すように、本発明の式IとIIの物質 (それぞれ-〇ーとー〇ーで表される組成 $L_{1.10}N_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_{2.2}$ と $L_{1-N_{1-y}}Mg_{N_x}O_p$ ($2.1 \leq p \leq 2.2$) を有する) は、米国特許番号5,591,543の特許における、式IIIの物質 (組成 $L_{1-N_{1-y}}Mg_{N_x}O_p$ を有する) に較べて、その比容量に顕著な向上が認められる。

【0118】式I、IIおよびIIIの物質内で、2価正イオンに占められる位置も異なる。例えば、式Iにおいて、酸素結晶格子の数は、リチウム結晶格子の数の2倍で、かつ、ニッケル+“M”遷移金属+“N”周期律表II族元素の結晶格子の和の2倍である。式IIIにおいて、酸素結晶格子の数は、ニッケル+“M”遷移金属の結晶格子の和の2倍である。式IIIにおけるリチウム結晶格子は、(1-x)のリチウム+X/2の“N”周期律表II族原子の結晶格子+X/2の空格子(empty lattice)で占められる。式IIにおいては、酸素結晶格子の数は、正確に公称化学式(nominal formula)から推定されない。酸素結晶格子の数は、推定すれば、もしX/2の“N”周期律表II族の正イオンがリチウム結晶格子を、X/2の周期律表II族の正イオンが遷移金属結晶格子をそれぞれ占有すれば、2(1+(X/2))で、または酸素結晶格子の数は、もし全部の周期律表II族の正イオンが遷移金属結晶格子を占有し、かつ、Xのリチウム空格子を残したら2(1+X)となるであろう。どのケースにしても、少なくともX/2の“N”周期律表II族の正イオンが式IIの物質内の遷移金属層の結晶格子を占有する。そして、現今の探求により、式IIの物質のサイク

リング性質は、周期律表II族の正イオンが遷移金属結晶格子上に定置する結果と思われる。

【0119】よって、本発明の式IとIIにより限定される物質は通式 $L_{1+x}Ni_{1-y}M_xN_xO_p$ の單一グループの物質に含まれるものと思われる。

【0120】式中、Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトとアルミニウムから選ばれる；Nはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムと亜鉛から選ばれる； $0 \leq X \leq Z$ ； $2(1+Z/2) \leq P \leq 2(1+Z)$ ；Mがコバルトあるいはマンガンのとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムあるいは鉄のとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムのとき、 $y \leq 0.4$ ；Nがアルミニウムあるいはカルシウムのとき、 $0 \leq Z \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、亜鉛あるいはバリウムのとき、 $0 < Z \leq 0.1$ 上記の本発明物質と米国特許番号5,591,543の特許のそれらとの比較例は、これにてつくると考えるべきではなく、各種物質の間には、なお、幾多の顕著な差異が存在すると信じられる。

【0121】

【発明の効果】よって、本発明者たちは、すでに制約された適量の周期律表II族元素を成層したR-3m構造を呈するリチウム化した、遷移金属オキサイド内の遷移金属結晶格子に添加して、新しい向上したサイクリング行為と他の有益な電気化学特性を持つ物質を得た。本発明による物質の上記の例は原則上、マグネシウムを2価正イオンのドーパントとし、ニッケルとコバルトを遷移金属とした。何はともあれ、化学計算上の適量のリチウムと遷移金属の添加により、この2価正イオンがR-3m

）、または $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}O_2$ （-■-）を負極物質として含む電気化学セル

を比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図4】 ゲル法で合成された $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}N_{0.03}O_p$ ($2.03 < p \leq 2.06$) を負極物質として

○-）、あるいはバリウム（-□-）を指す。

【図5】 スプレイ乾燥法で合成された粉末状化合物 $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p$ ($2.03 < p \leq 2.06$) のX線で回折したパターン図である。

【図6】 スプレイ乾燥法で合成された $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$) を負極物質として含む電気化学セルを比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図7】 固体状態プロセスで合成された粉末状化合物 $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$) のX線で回折したパターン図である。

【図8】 固体状態プロセスで合成された $L_iNi_{0.75}$

$Co_{0.25}O_p$ (-■-)、 $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_p$ (-□-) あるいは $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.20}O_p$ (-×-) を負極物質として

内の遷移金属結晶格子を占有し、本発明の範囲はまた、それら2価正イオンの添加を考慮した。マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムとバリウムの互換的性質は特に明瞭である。本発明の物質にそれらを添加する、実質上同等の有利な効果を生ずるものである。遷移金属、原則としてチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトとアルミニウムもまたその互換性を推測できる。このような、相溶性の証拠として、例えば、米国特許番号5,264,201の化合物がある。

【0122】本発明に関しては、この方面の技術に通晓したものなら幾多の変更を加え得るべきであろうが、本発明の範囲と精神を逸脱し得るものではない。よって、付記する請求の範囲は、上記の特定の実施例やその他の説明に限定されるものではなく、むしろ、請求項は、本発明のあらゆる特許可能な特徴を総括すべきである。それには、上記の変更で得た特徴も同等であるとみなされるべきである。

【図面の簡単な説明】

本発明の特徴と優れている点は、以下の図面を参照しながら、上記の実施例を読めば一層容易に理解できるであろう。

【図1】 菱面体構造を有するリチウム・ニッケル・オキサイド(L_iNiO_2)層の構造図である。

【図2】 ゲル法で生成された粉末状化合物 $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$) のX線で回折したパターン図である。

【図3】 ゲル法で合成された $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p$ (-○-)

【外1】

を負極物質として含む電気化学セルを比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【外2】

を負極物質として含む電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図9】 図9(a)～(c)は、固体状態プロセスで合成された3種のオキサイド、 $L_{1.03}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_{2.06}$ 、 $L_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.10}$ 及び $L_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ の純粹な形態の性質を示すX線で回折したパターン図である。

【図10】 固体状態プロセスで各々合成された、 $L_iNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_{2.2}$

【外3】

を負極物質として含む電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

曲線図である。

【図11】 開路電圧対充放電サイクル中における物質 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ と $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ 内のリチウム含量でプロットした曲線図である。

【図12】 TGAで得た重量ロス対熱処理中に記録された $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ (実線) と $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.0}$ (点線) の温度をプロットした曲線図である。

【図13】 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ および $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ を負極物質として含む電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図14】 物質 $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$ の容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図15】 物質 $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$ の dQ/dV 対セル電位 (V) でプロットした曲線図である。

【図16】 従来の物質 LiNiO_2 の dQ/dV 対セル電位 (V) でプロットした曲線図である。

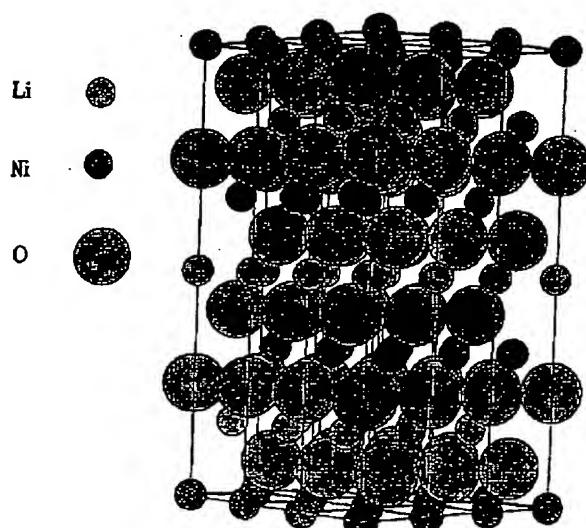
【図17】 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ を負極とし、コークを正極とした電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした曲線図であり、サイクル電圧範囲は3.1から4.4Vまで、50サイクル、電流密度は0.50mA/cm²である。

【図18】 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ を負極物質とし、リチウムを正極とした電気化学セルを容量対サイクル数でプロットした曲線図であり、サイクル電圧範囲は3.1から4.6Vまで、30サイクル、電流密度は0.50mA/cm²である。

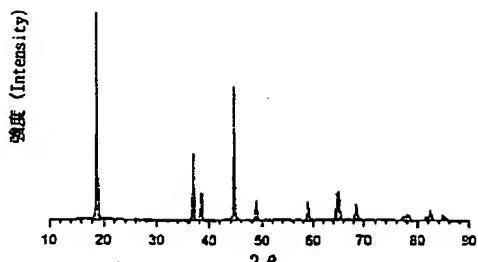
【図19】 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ を負極物質とし、リチウムを正極とした電気化学セルを容量対サイクル数でプロットした曲線図であり、サイクル電圧範囲は3.1から4.4Vまで、100サイクル、電流密度は2.0mA/cm²である。

【図20】 負極物質 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{1}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_p$ ($2.1 \leq p \leq 2.2$)、および $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.0}$ を含む電気化学セルを比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

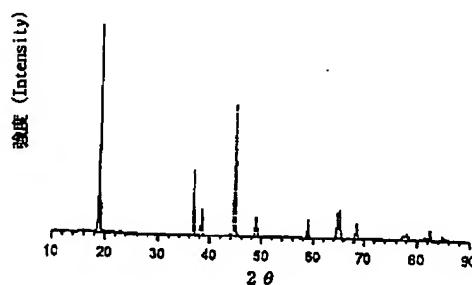
【図1】



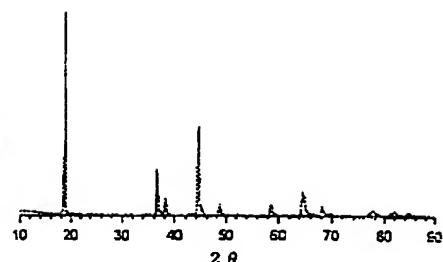
【図5】



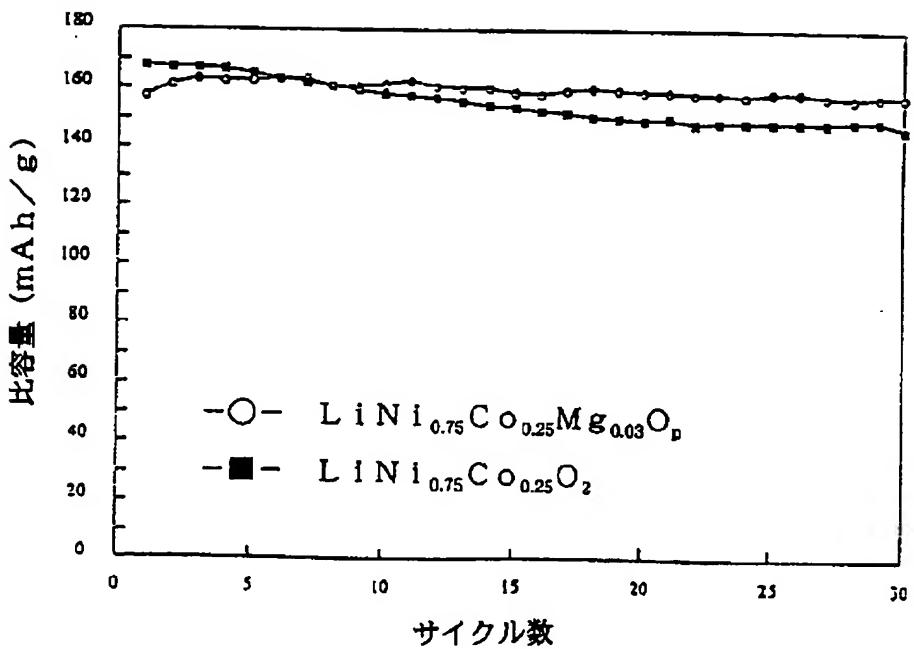
【図2】



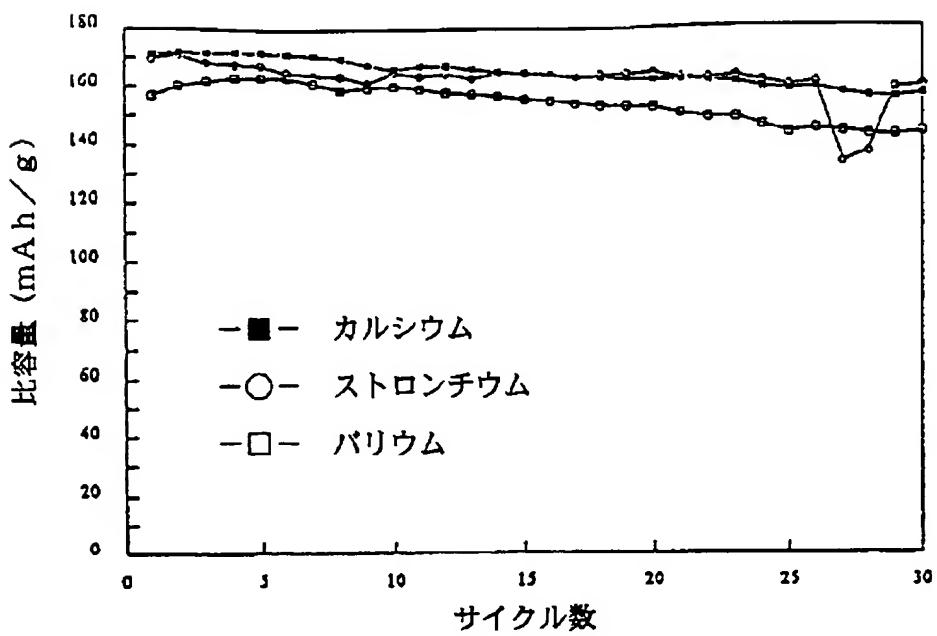
【図7】



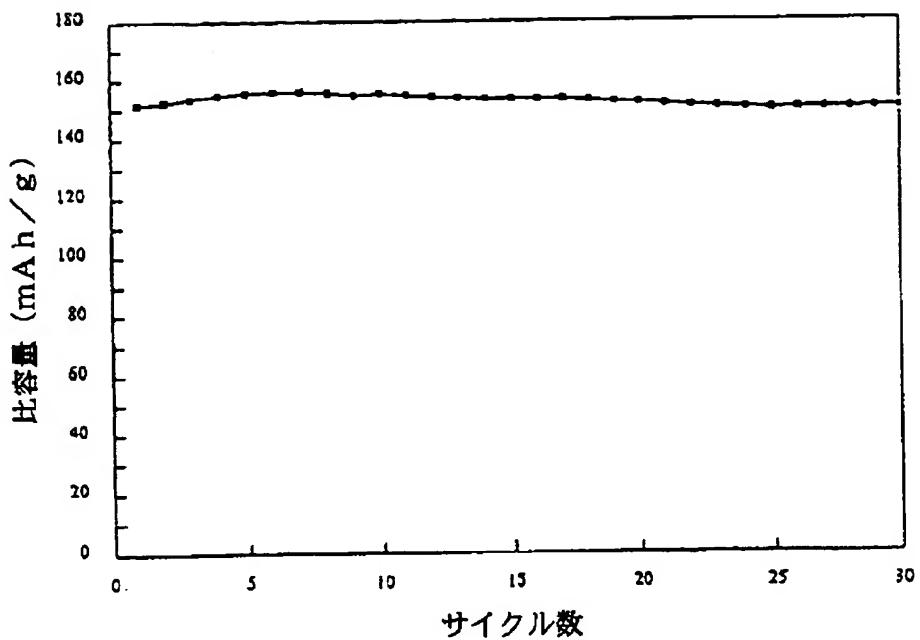
【図3】



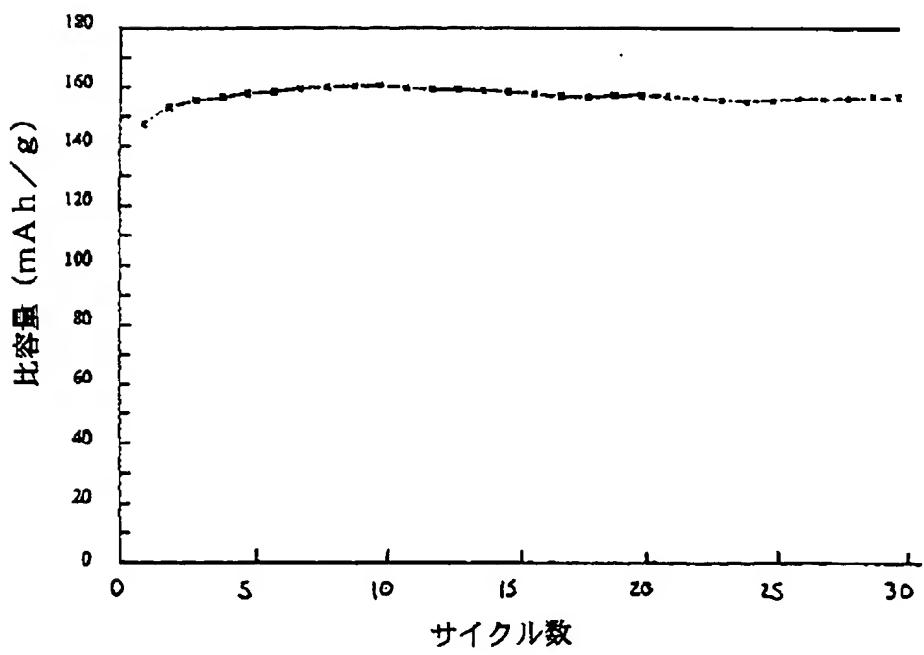
【図4】



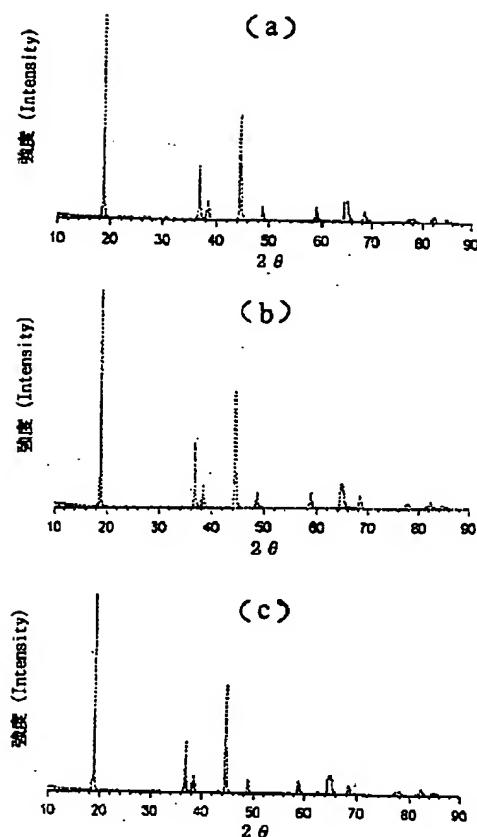
【図6】



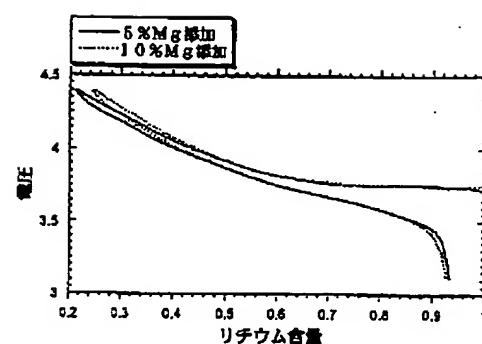
【図8】



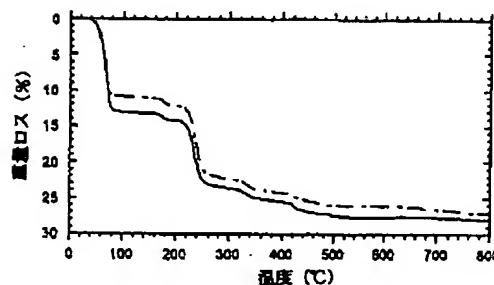
【図 9】



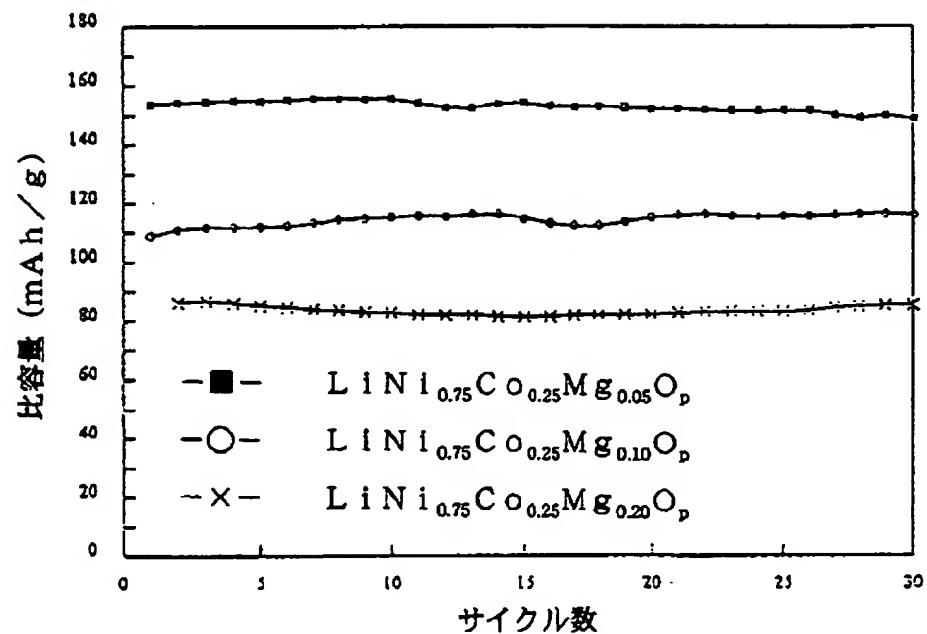
【図 11】



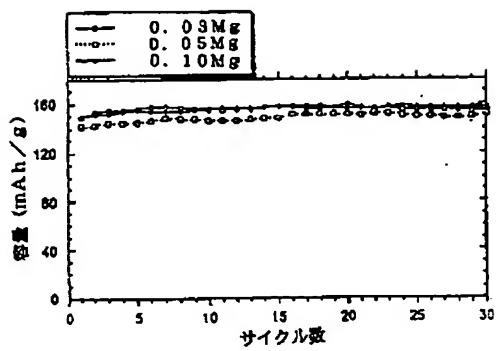
【図 12】



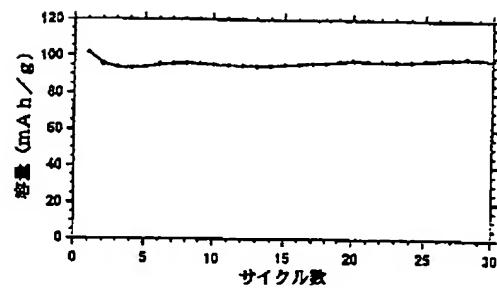
【図 10】



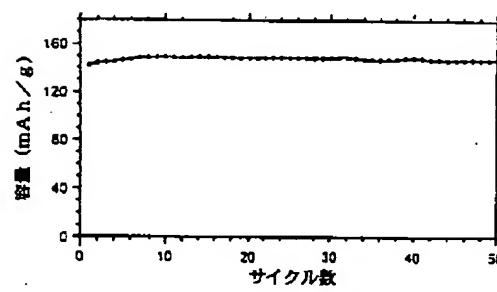
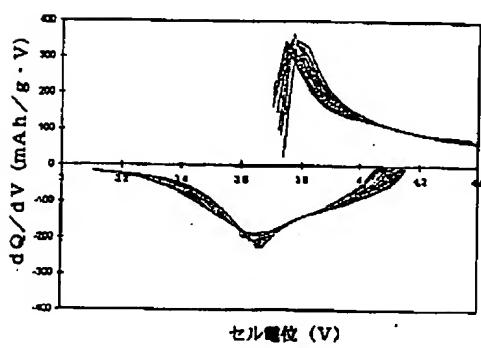
【図13】



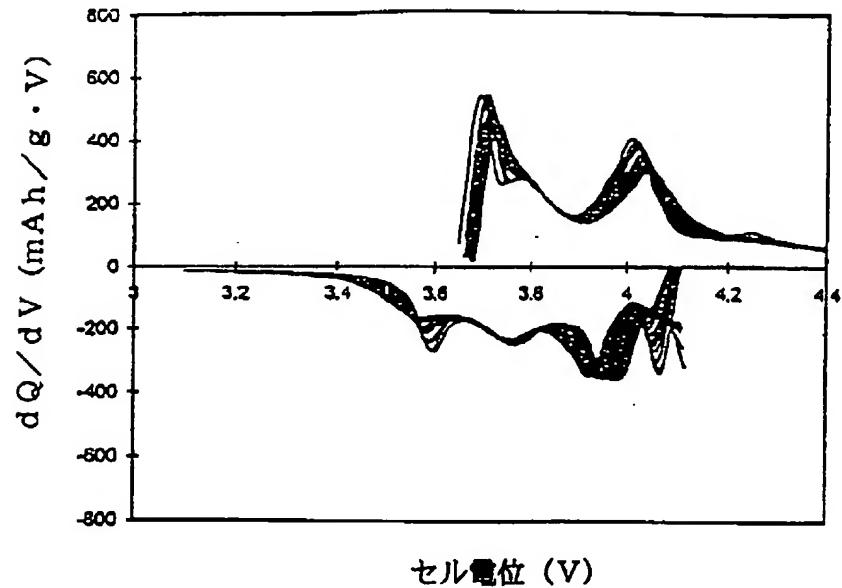
【図14】



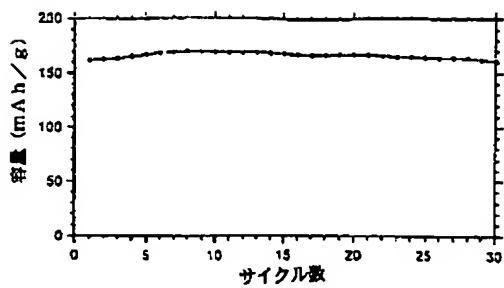
【図15】



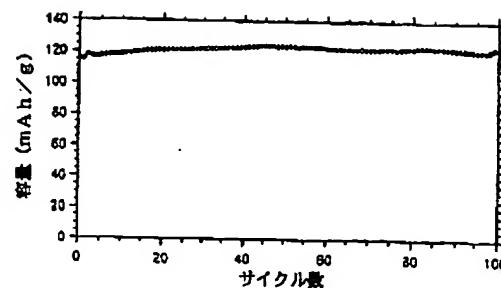
【図16】



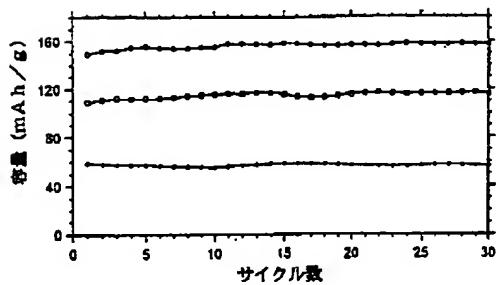
【図18】



【図19】



【図20】



フロントページの続き

(71)出願人 598055828

5000 Forbes Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, U. S. A.

(72)発明者 マンデアム エー. スリラム

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州15224,
ピツツバーグ, エス. アトランティック
2, 365

(72)発明者 チュンーチー チャン

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州15213,
ピツツバーグ, ベイヤードロード5 アプ
ト. 106